



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09K 7/06, E21B 21/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/18882 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Mai 1998 (07.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05798 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1997 (21.10.97)			(81) Bestimmungsstaaten: AU, AZ, BR, CA, CN, ID, JP, MX, NO, NZ, RO, RU, SD, SG, TR, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(30) Prioritätsdaten: 196 43 840.3 30. Oktober 1996 (30.10.96) DE 197 33 710.4 4. August 1997 (04.08.97) DE			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Sperber Strasse 5, D-40789 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 26, D-40822 Mettmann (DE). FÖRSTER, Thomas [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 15, D-40699 Erkrath (DE). VON TAPAVICZA, Stephan [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 12, D-40699 Erkrath (DE). FUES, Johann-Friedrich [DE/DE]; Herzogstrasse 15, D-41516 Grevenbroich (DE).			
 (54) Title: PROCESS FOR THE FACILITATED WASTE DISPOSAL OF WORKING SUBSTANCES BASED ON WATER-IN-OIL INVERT EMULSIONS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERLEICHTERTEN ENTSORGUNG VON ARBEITSMITTELN AUF BASIS VON W/O-INVERT-EMULSIONEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a process for the facilitated waste disposal of flowable and pumpable working substances based on water-in-oil invert emulsions containing emulsifiers – in particular corresponding auxiliary agents from the field of exploratory boring of the earth, such as oil-based water-in-oil invert bore-flushing substances – and for the facilitated cleaning of solids surfaces contaminated therewith, optionally also using flowable rinsing aids. The process is characterized in that, by selecting and adapting the emulsifier/emulsifier systems to the oil phase of the invert emulsion, temperature-controlled phase inversion is ensured by solidification in the temperature range below the operating temperatures of the water-in-oil invert emulsions, but above the solidification temperature of the aqueous phase, and waste disposal or cleaning is carried out in the temperature range of the phase inversion and/or at temperatures lying therebelow. The invention further concerns the application of this process for the cleaning and waste disposal of the cuttings charged with residual amounts of boring mud from boring of the ground during and/or preferably before it is disposed of on-shore or off-shore.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Erleichterung der Entsorgung von fließ- und pumpfähigen Arbeitsmitteln auf Basis Emulgatoren enthaltender W/O-Invert-Emulsionen – insbesondere entsprechenden Hilfsmitteln aus dem Bereich des Erdreichaufschlusses, wie ölbasierten W/O-Invert-Bohrspülungen – und zur vereinfachten Reinigung damit verschmutzter Feststoffflächen, gewünschtenfalls unter Mitverwendung fließfähiger Spülhilfen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man durch Auswahl und Abstimmung der Emulgatoren/Emulgatorsysteme auf die Ölphase der Invert-Emulsion eine temperaturgesteuerte Phaseninversion im Temperaturbereich unterhalb der Einsatztemperaturen der W/O-Invert-Emulsionen, aber oberhalb der Verfestigung der wäßrigen Phase durch Einfrieren sicherstellt und die Entsorgung bzw. Reinigung im Temperaturbereich der Phaseninversion und/oder bei darunterliegenden Temperaturen vornimmt. Die Erfindung betrifft weiterhin die Anwendung dieses Verfahrens zur Reinigung und Entsorgung des mit Restanteilen des Bohrschlammes beladenen Bohrkleins (cuttings) aus der Erdreich-Erbohrung bei und/oder bevorzugt vor dessen on-shore- oder off-shore-Deponierung.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	IU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Eesti						

Verfahren zur erleichterten Entsorgung von Arbeitsmitteln auf Basis von W/O-Invert-Emulsionen

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Erleichterung der Entsorgung von fließ- und pumpfähigen Arbeitsmitteln auf Basis Emulgatoren-enthaltender W/O-Invert-Emulsionen und zur vereinfachten Reinigung damit verschmutzter Feststoffflächen mittels Wasser-basierter Spülhilfen. In der nachfolgenden Erfindungsschilderung werden die Elemente des erfindungsgemäßen Handelns an entsprechenden fließ- und pumpfähigen Arbeitsmitteln für den Erdreichaufschluß - insbesondere entsprechende Bohrlochbehandlungsmittel - dargestellt, die unter Mitverwendung von Emulgatoren sowohl eine Ölphase wie eine wäßrige Phase aufweisen. Als charakteristisches Beispiel für Behandlungsmittel dieser Art wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschlamm beschrieben. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf eingeschränkt. Verwandte und durch die Erfindung betroffene Arbeitsgebiete sind beispielsweise spotting-fluids, spacer, packer-fluids, Hilfsflüssigkeiten für work over und Stimulierung und für das Fracturing.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Lehre hat besondere Bedeutung für die Erschließung von Erdöl und Erdgas, insbesondere im off-shore Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neue Lehre kann allgemein Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich.

Zum Stand der Technik

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte, fließfähige Systeme, die einer der drei folgenden Klassen zugeordnet werden können:

Rein wäßrige Bohrspülflüssigkeiten, Bohrspülsysteme auf Ölbasis, die in der Regel als sogenannte W/O-Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt werden sowie die Wasser-basierten O/W-Emulsionen, die in der geschlossenen wäßrigen Phase eine heterogene feindisperse Ölphase enthalten.

Bohrspülungen auf geschlossener Ölbasis sind im allgemeinen als Drei-Phasen-System aufgebaut: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Die wäßrige Phase ist dabei heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Es ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler, wasserlösliche Salze und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P.A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R.B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Unbestritten sind auch noch heute die Öl-basierten W/O-Invertsysteme die sichersten Arbeitsmittel, insbesondere beim Durchbohren von wassersensitiven Schichten. Die geschlossene Ölphase der W/O-Invert-Emulsion bildet an der Oberfläche der erbohrten Gesteinsschichten und der in die Bohrspülung eingetragenen cuttings eine geschlossene semipermeable Membrane aus, so daß die Steuerung und Kontrolle der Richtung einer potentiellen Wasserdiffusion möglich wird. Die durch den Einsatz der W/O-Invertspülungen mögliche Optimierung des Arbeitsergebnisses wird bis heute durch keinen anderen Spülungstyp erreicht. Der Einsatz dieser Arbeitsmittel schafft allerdings auch beträchtliche Probleme aus dem Gesichtspunkt ihrer Entsorgung und der damit gegebenen möglichen Umweltbelastung, insbesondere gilt das für großtechnische Einsatzbereiche wie off-shore-Bohrungen, bei denen große Mengen des Bohrkleins - der sogenannten cuttings - anfallen, die mit

- 3 -

beträchtlichen Restmengen der W/O-Invert-Spülungen behaftet sind. Diese Cuttings wurden bisher im allgemeinen bei off-shore-Bohrungen über Bord entsorgt.

Bohrspülungen der zuletzt geschilderten Art und vergleichsweise aufgebaute andere Bohrlochbehandlungsmittel verwendeten ursprünglich Mineralölfractionen als Ölphase. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielsweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gestein in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind nur schwer und anaerob praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen. Insbesondere in dem letzten Jahrzehnt sind von der beteiligten Fachwelt eine Vielzahl von Vorschlägen zum Austausch der Mineralölfractionen gegen ökologisch verträglichere und leichter abbaubare Ölphasen gemacht worden. Die Anmelderin beschreibt in einer größeren Zahl von Schutzrechten mögliche Alternativen für die Ölphase, wobei auch Abmischungen solcher Austauschöle eingesetzt werden können. Beschrieben sind im einzelnen insbesondere ausgewählte oleophile Monocarbonsäureester, Polycarbonsäureester, wenigstens weitgehend wasserunlösliche und unter Arbeitsbedingungen fließfähige Alkohole, entsprechende Ether und ausgewählte Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die folgenden Druckschriften: EP 0 374 671, EP 0 374 672, EP 0 386 638, EP 0 386 636, EP 0 382 070, EP 0 382 071, EP 0 391 252, EP 0 391 251, EP 0 532 570, EP 0 535 074.

Aber auch von dritter Seite sind eine Mehrzahl von Vorschlägen zu alternativen Ölphasen für das hier betroffene Arbeitsgebiet gemacht worden. So sind beispielsweise die folgenden Stoffklassen zum Austausch der Mineralölphase in W/O-Invertspülungen vorgeschlagen worden: Acetale, α -Olefine (LAO), Poly- α -Olefine (PAO), Interne Olefine (IO), (Oligo)amide, (Oligo)imide und (Oligo)ketone, siehe hierzu: EP 0 512 501, EP 0 627 481, GB 2 258 258, US 5,068,041, US 5,189,012 und WO 95/30643 und WO 95/32260.

Heute ist eine Mehrzahl konkreter alternativer Ölphasen für das erfindungsgemäß betroffene Arbeitsgebiet im praktischen Einsatz. Gleichwohl besteht nach wie vor das Bedürfnis zu einer besseren Abgleichung der drei entscheidenden Parameter für sinnvolles technisches Handeln: Optimiertes technologisches Arbeitsergebnis,

- 4 -

optimierte Bewältigung des ökologischen Problembereiches und schließlich Optimierung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses.

Die Aufgabe der Erfindung und das Konzept ihrer technischen Lösung

Die Erfindung geht in ihrer breitesten Fassung von der Aufgabe aus, unter Beibehaltung und Nutzung des heute bestehenden umfangreichen technischen Fachwissens zum erfindungsgemäßen Sachgebiet eine neuartige Konzeption zu offenbaren, die die angestrebte Optimierung des Gesamtergebnisses ermöglicht. Hohe technische Leistungsfähigkeit soll in angemessenem Kosten/Nutzen-Verhältnis zugänglich werden und gleichzeitig eine optimierte Verwirklichung der heute bestehenden ökologischen Anforderungen ermöglichen. Diese Konzeption ist dabei als breites Arbeitsprinzip formuliert, das unter Einsatz des konkreten Fachwissens in nahezu beliebig vielen spezifischen Ausführungsformen variiert und damit dem jeweiligen Anwendungszweck optimiert angepaßt werden kann.

Die Lehre der Erfindung sieht als technische Lösung für diese breite Konzeption die Kombination der folgenden Arbeitselemente vor:

- Die Zusammensetzung des fließ- und pumpfähigen Wasser- und Öl-basierten Mehrkomponentengemisches stellt sicher, daß unter den konkreten Einsatzbedingungen, insbesondere im Bereich gefährdeter Gesteinsformationen innerhalb des Bohrlochs, die W/O-Invertspülung mit der dispersen wäßrigen Phase in der geschlossenen Ölphase ausgebildet ist.
- Außerhalb des Bereichs gefährdeter Gesteinsformationen und insbesondere im Rahmen der Aufarbeitung und Beseitigung der mit Spülungsresten überzogenen cuttings besteht die Möglichkeit zur Phasenumkehr unter Ausbildung des Wasser-basierten O/W-Emulsionszustandes.

Zugänglich wird damit die Kombination der nachfolgenden erwünschten Arbeitsergebnisse:

- Im Arbeitsbereich und insbesondere innerhalb gefährdeter Gesteinsformationen liegt das fließfähige Arbeitsmittel als W/O-Invert-Emulsion vor, die - in bekannter Weise - auf der Gesteinoberfläche den erwünschten Verschluß im Sinne der

- 5 -

Ausbildung einer semipermeablen Membran bildet. Die Bohrlochstabilität ist damit in heute optimaler Form zu verwirklichen.

- Durch das im nachfolgenden erläuterte Element der Erfindung einer gezielten Phasenumkehr zur O/W-Emulsion mit geschlossener wässriger und disperter Ölphase erschließen sich jetzt aber gleichzeitig die der Fachwelt bekannten Erleichterungen bei der Aufarbeitung und Beseitigung der erbohrten und von der im Kreislauf geführten Spülungsphase abgetrennten cuttings. Die hier in dispergierter Form vorliegende Ölphase lässt sich zum wenigstens überwiegenden Anteil leicht von den cuttings abspülen, wobei - je nach Ökoverträglichkeit der Ölphase - ein getrennter Waschvorgang oder aber auch nur das einfache Dumping im Meerwasser bei off-shore-Bohrungen vorgesehen sein kann. Die disperse Ölphase kann von der Waschflüssigkeit abgetrennt werden, beziehungsweise ist dem erleichterten aeroben Abbau im Bereich der Seewasseroberfläche zugänglich.

Die erfindungsgemäße Lehre verwirklicht dabei dieses Prinzip der Phaseninversion durch Ausnutzung eines im Kreislaufverfahren der Bohrspülung vorgegebenen Arbeitsparameters, nämlich der Temperatur der Bohrspülung am jeweiligen Einsatzort. Innerhalb des Bohrloches sind mit zunehmender Bohrlochtiefe rasch ansteigende Temperaturen vorgegeben. Die mit den heißen cuttings beladene aufgeheizte Bohrspülflüssigphase verlässt den Bohrlochbereich ebenfalls noch mit stark angehobenen Temperaturen. Durch Steuerung und Einstellung vorbestimmter Phasenumkehrtemperaturen kann jetzt außerhalb des Bohrlochs die angestrebte Umkehr der W/O-Invertphase zur O/W-Emulsionsphase gezielt jeweils dort bewirkt werden, wo eine solche Phasenumkehr aus arbeitstechnischen Gründen wünschenswert oder gar notwendig ist. Insbesondere gilt das für die erleichterte Beseitigung der Öl- bzw. Spülungsbestandteile, die den außerhalb des Bohrlochs vorliegenden und von der Bohrspülung abgetrennten Anteilen des Bohrkleins anhaften und einer möglichst einfachen und kostengünstigen Entsorgung zugeführt werden sollen. Die erfindungsgemäß vorgesehene Phasenumkehr der ursprünglich vorliegenden W/O-Invertphase zur O/W-Emulsionsphase eröffnet hier den entscheidenden Zugang. Einzelheiten dazu vergleiche im nachfolgenden. Durch den im Sinne der Erfindung ausgewählten und damit in der jeweiligen Spülung vorgegebenen Parameter der Phaseninversionstemperatur (PIT) ist aber gleichzeitig sicherge-

stellt, daß die im Kreislauf geführte Bohrspülflüssigkeit im Bohrvorgang vor Ort den hier erwünschten Zustand der W/O-Invertemulsion aufweist.

Zum naturwissenschaftlichen Hintergrund des erfindungsgemäßen Handelns

Zur Homogenisierung nicht mischbarer Öl/Wasser-Phasen durch Emulgierung werden bekanntlich Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsysteme eingesetzt. Dabei gilt das Allgemeinwissen: Emulgatoren sind Verbindungen, die in ihrer Molekülstruktur hydrophile und lipophile Bausteine miteinander verbinden. Auswahl und Ausmaß der jeweiligen Bausteine im betroffenen Emulgatormolekül beziehungsweise Emulgatorsystem werden häufig durch den HLB-(number)Wert gekennzeichnet, der eine Aussage zur Hydrophilic-Lipophilic-Balance macht. Dabei gilt üblicherweise:

Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsysteme mit vergleichsweise stark hydrophilen Anteilen führen zu hohen HLB-Werten und in ihrer praktischen Anwendung in der Regel zu den Wasser-basierten O/W-Emulsionen mit disperter Ölphase. Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsysteme mit vergleichsweise stark lipophilen Anteilen führen zu vergleichsweise niedrigeren HLB-Werten und damit zur W/O-Invertemulsion mit geschlossener Ölphase und disperter Wasserphase.

Diese Darstellung ist allerdings stark vereinfacht:

Durch eine Mehrzahl von Begleitfaktoren im Gesamtgemisch kann die Wirkung der eingesetzten Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsysteme beeinflußt und damit verändert werden. Als bekannte Parameter für diese Modifikationen sind im erfindungsgemäßen Sachzusammenhang insbesondere zu nennen: die Beladung der wäßrigen Phase mit löslichen organischen und/oder anorganischen Komponenten, z.B. wasserlöslichen, insbesondere mehrwertigen niederen Alkoholen und/oder deren Oligomeren, löslichen anorganischen und/oder organischen Salzen, das Mengenverhältnis von Emulgator/Emulgatorsystem zur Ölmenge und schließlich eine Konstitutions-Abstimmung in dem Aufbau des Emulgators/Emulgatorsystems einerseits und der Molekülstruktur der Ölphase andererseits.

- 7 -

Ein im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre besonders bedeutungsvoller Parameter für die im konkreten Fall gegebene Emulgatorwirkung bezüglich der Ausbildung des O/W- oder des W/O-Emulsionszustandes kann die jeweilige Temperatur des Mehrkomponentensystems sein. Insbesondere wenigstens anteilig nichtionische Emulgatoren/Emulgatorsysteme zeigen diesen Effekt der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit in Abmischungen von nicht ineinander löslichen Öl- und Wasserphasen.

Der zuvor bereits erwähnte System-Parameter der Phaseninversionstemperatur (PIT) bekommt damit eine entscheidende Bedeutung: Im Zusammenwirken mit den weiteren zuvor genannten Parametern des Systems führen die eingesetzten Emulgatoren/Emulgatorsysteme zu den folgenden Emulsionszuordnungen:

Systemtemperaturen unterhalb der PIT bilden den O/W-Emulsionszustand aus, Systemtemperaturen oberhalb PIT bilden die W/O-Invert emulsion. Durch Temperaturverschiebung in den jeweils anderen Temperaturbereich wird die Phaseninversion des Systems bewirkt.

Hiervon macht die erfindungsgemäße Lehre sinnvollen Gebrauch und benutzt damit die naturgegebene Variation dieses Arbeitsparameters:

Im heißen Inneren der Gesteinserbohrung ist - durch Wahl geeigneter Emulgatoren/Emulgatorsysteme in Abstimmung mit den weiteren hier zu berücksichtigenden Variablen - der W/O-Invertzustand mit geschlossener Ölphase gewährleistet. Im vergleichsweise kalten Außenbereich kann durch Temperaturabsenkung unter die PIT des Systems die Phasenumkehr der Spülung und damit die erleichterte Aufarbeitung abzutrennender Anteile in einfacher Weise verwirklicht werden. Die mit der Kreislaufführung der Spülung im Erdinneren stets verbundene Aufheizung stellt den gewünschten hohen Temperaturbereich oberhalb der PIT des Systems an der heißen Gesteinoberfläche und damit deren Inertisierung gegen den dispersen Wasseranteil der Bohrspülung an diesem Ort sicher.

Bevor auf die Einzelheiten der erfindungsgemäßen technischen Lehre eingegangen wird, seien zusammenfassend hier wesentliche einschlägige Literatur und Fachwissen zum Phänomen der temperaturabhängigen Phaseninversion und des

zugehörigen Parameters PIT zitiert. Im Licht dieses der Allgemeinheit zugänglichen Grundwissens erschließt sich das Verständnis und die Möglichkeit zur Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre.

Eine sehr sorgfältige Darstellung der Phasengleichgewichte von 3-Komponenten-Systemen aus wäßriger Phase/Ölphase/Surfactant (insbesondere nichtionische Emulgatoren/Emulgatorsysteme) findet sich in der Veröffentlichung K. SHINODA und H. KUNIEDA "Phase Properties of Emulsions: PIT and HLB" in "Encyclopedia of Emulsion Technology, 1983, Vol.1, 337 bis 367. Die Verfasser beziehen in ihre Veröffentlichung insbesondere auch den einschlägigen umfangreichen druckschriftlichen Stand der Technik ein, wobei zum Verständnis der im nachfolgenden gegebenen erfindungsgemäßen Lehre insbesondere das Wissen zur Temperaturabhängigkeit der Phaseninversion solcher Emulgatoren enthaltenden Öl/Wasser-Systeme von Bedeutung ist. Die zitierte Veröffentlichung SHINODA et al. geht auf diesen Temperaturparameter und die durch seine Variation ausgelösten Effekte im Mehrphasensystem ausführlich ein. Dabei wird insbesondere aber auch Bezug genommen auf das frühere Fachwissen, vgl. beispielsweise aus der Referenzen-Liste (a.a.O. Seiten 366/367) die älteren Veröffentlichungen von K. SHINODA und Mitarbeitern gem. Ref. 7 bis 10. SHINODA beschreibt hier den Parameter der Phaseninversionstemperatur (PIT, HLB-Temperatur), wobei der Effekt der Temperaturabhängigkeit des jeweiligen Systems unter Einsatz von nichtionischen Emulgatoren besonders herausgestellt ist in den älteren Veröffentlichungen von SHINODA et al. gem. Ref. 7 und 8. Dargestellt sind für fließfähige Stoffgemische auf Basis der 3-Komponenten-Systeme Öl/Wasser/Emulgator insbesondere die Abhängigkeit der sich jeweils einstellenden Phasengleichgewichtszustände von der Temperatur des Mehrkomponentensystems. Der im vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich stabile Zustand der O/W-Emulsion mit einer dispersen Ölphase in der geschlossenen Wasserphase geht bei Temperatursteigerung in den Bereich der Phaseninversion - PIT bzw. Bereich der "Mittelphase" - über. Bei weiterer Temperatursteigerung invertiert das Mehrkomponentensystem zum stabilen W/O-Invertzustand, in dem in der geschlossenen Ölphase die Wasserphase jetzt dispergiert vorliegt.

SHINODA verweist in seiner Referenzen-Liste - a.a.O. Ref. 31 und 32 - auf ältere Arbeiten von P.A. WINSOR. Im Text seiner zuvor zitierten Veröffentlichung (Seiten

- 9 -

344 bis 345) werden die von WINSOR geprägten Phasengleichgewichtsbezeichnungen WINSOR I, WINSOR III und WINSOR II zu den temperaturabhängigen stabilen Phasenbereichen O/W-Mittelphase-W/O in Beziehung gesetzt: WINSOR I ist der Bereich der stabilen wasserbasierten O/W-Phase, WINSOR II entspricht dem Bereich der stabilen Invertphase vom Typ W/O, WINSOR III bezeichnet die Mittelphase und entspricht damit dem Temperaturbereich der Phaseninversion PIT im Sinne des heutigen Sprachgebrauchs und der erfindungsgemäßen Lehre.

Die Bestimmung dieser zuletzt genannten unterschiedlichen Phasenbereiche und insbesondere gerade auch die Bestimmung der im jeweiligen System gegebenen (Mikroemulsions-)Mittelphase (WINSOR III) ist in zweifacher Weise möglich, wobei diese beiden Möglichkeiten zweckmäßigerweise miteinander verbunden werden:

- a) Bestimmung der Temperaturabhängigkeit und die damit verbundene Phasenverschiebung durch experimentelles Ausprüfen des jeweiligen Systems, insbesondere mittels Leitfähigkeitsbestimmung.
- b) Vorab besteht aufgrund des heutigen Fachwissens die Möglichkeit zur rechnerischen Ermittlung der PIT des jeweils betroffenen Systems.

Grundsätzlich gilt zunächst einmal das Folgende: Das Phänomen der Phaseninversion und der zugehörigen Phaseninversionstemperatur (PIT) findet innerhalb eines Temperaturbereiches statt, der seinerseits mit einer Untergrenze sich gegen den O/W-Emulsionszustand und mit seiner Obergrenze gegen den W/O-Invert'emulsionszustand abgrenzt. Die experimentelle Ausprüfung des jeweiligen Systems, insbesondere durch Leitfähigkeitsbestimmung bei ansteigender und/oder abfallender Temperatur, gibt Maßzahlen für die jeweilige PIT-Untergrenze und PIT-Obergrenze, wobei hier nochmals leichte Verschiebungen vorliegen können, wenn die Leitfähigkeitsprüfung einmal in aufsteigendem Temperaturast und zum anderen im abfallenden Temperaturast bestimmt werden. Die Phaseninversionstemperatur (PIT) oder besser gesagt der PIT-Bereich zeigt insoweit Übereinstimmung mit der Definition der zuvor erläuterten WINSOR III-(Mikroemulsions-)Mittelphase. Dabei gilt jedoch:

- 10 -

Der Abstand zwischen der PIT-Untergrenze (Abgrenzung gegen O/W-) und der PIT-Obergrenze (Abgrenzung gegen W/O-Invert-) ist in aller Regel ein steuerbarer und durch Wahl geeigneter Emulgatorkomponenten bzw. -systeme vergleichsweise beschränkter Temperaturbereich. Häufig sind hier Temperaturbereiche gegeben, die als Differenzwert weniger als 20 bis 30°C, insbesondere nicht mehr als 10 bis 15°C, ergeben. Die erfindungsgemäße Lehre kann davon Gebrauch machen, wenn sie die eindeutige Umwandlung der Invertspülung - oder abgetrennter Anteile davon - in den O/W-Emulsionszustand vollziehen will. Für bestimmte im nachfolgenden noch geschilderte Ausführungsformen kann es aber durchaus interessant sein, mit vergleichsweise breiten Temperaturbereichen für die Phaseninversion zu arbeiten, solange sichergestellt ist, daß im Arbeitstemperaturbereich beim Einsatz der Bohrspülung im Erdinneren die Obergrenze dieses PIT-Bereiches - Einstellung des W/O-Invertzustandes - nicht nur erreicht, sondern bevorzugt hinreichend überschritten ist.

Die rechnerische Ermittlung der PIT des jeweils betroffenen Systems gemäß b) führt demgegenüber nicht zur exakten Bestimmung der zuvor erwähnten Temperaturgrenzwerte des jeweiligen PIT-Bereiches, sondern zu einem Zahlenwert, der in der Größenordnung des in der Praxis dann tatsächlich auftretenden PIT-Bereiches liegt. Damit wird verständlich, daß die Kombination der Ermittlungen zur Phasenverschiebung gemäß a) und b) für die Praxis zweckmäßig sein kann. Hier gilt dann im einzelnen:

Die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeit des Systems zeigt im Bereich der Wasser-basierten O/W-Spülung optimale Leitfähigkeit, im Bereich der W/O-Invertphase ist in der Regel keine Leitfähigkeit gegeben. Wird an einer Emulsionsprobe im Bereich der Phaseninversionstemperatur die Leitfähigkeit unter Temperaturvariation (ansteigend und/oder abfallend) gemessen, dann sind hier in sehr genauer Weise die Grenztemperaturen zwischen den genannten drei Bereichen O/W-Mittelphase-W/O zahlenmäßig zu ermitteln. Zur Leitfähigkeit beziehungsweise nicht mehr bestehenden Leitfähigkeit der beiden Grenzbereiche gilt das zuvor Gesagte, zwischen diesen beiden Bereichen liegt der Temperaturabschnitt der hier eintretenden Phaseninversion des jeweiligen Systems, der mit seinen Temperaturgrenzen nach unten (Leitfähigkeit gegeben) und nach oben (keine Leitfähigkeit) exakt zu ermitteln ist.

Diese experimentelle Bestimmung des Temperaturbereiches zur Phaseninversion durch Leitfähigkeitsmessungen ist in dem hier einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik ausführlich beschrieben. Insoweit kann darauf Bezug genommen werden. Verwiesen wird beispielsweise auf die Offenbarung der EP 0 354 586 und EP O 521 981. Die unter den Phaseninversions-Temperaturbereich abgekühlten O/W-Emulsionen zeigen bei der Leitfähigkeitsbestimmung eine elektrische Leitfähigkeit von über 1 mSiemens pro cm (mS/cm). Durch langsames Erwärmen unter vorgegebenen Programmbedingungen wird ein Leitfähigkeitsdiagramm erstellt. Der Temperaturbereich, innerhalb dessen die Leitfähigkeit auf Werte unterhalb 0,1 mS/cm abfällt, wird als Phaseninversions-Temperaturbereich notiert. Für die Zwecke der erfindungsgemäßen Lehre ist es zweckmäßig ein entsprechendes Leitfähigkeitsdiagramm auch auf dem abfallenden Temperaturast zu erstellen, bei dem die Leitfähigkeit an einem Mehrkomponentengemisch ermittelt wird, das zunächst auf Temperaturen oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt worden ist und dann in vorbestimmter Weise gekühlt wird. Die hier bestimmten oberen und unteren Grenzwerte für den Phaseninversions-Temperaturbereich müssen nicht voll identisch sein mit den entsprechenden Werten des zuvor geschilderten Bestimmungsabschnittes mit ansteigender Temperatur des Mehrkomponentengemisches. In der Regel sind allerdings die jeweiligen Grenzwerte doch so dicht beieinander gelagert, daß für das großtechnische Arbeiten mit vereinheitlichten Maßzahlen - insbesondere durch Mittelwertbildung der jeweils zueinander gehörigen Grenzwerte - gearbeitet werden kann. Aber auch für den Fall, daß hier stärkere Differenzierungen der Grenzwerte des Phaseninversions-Temperaturbereiches einmal bei der Bestimmung in ansteigender Temperatur und zum anderen in der Bestimmung bei abfallender Temperatur gemessen werden, ist die Durchführbarkeit der im nachfolgenden im einzelnen geschilderten technischen Lehre aus den hier eingesetzten Arbeitsprinzipien sichergestellt. Das Mehrkomponentensystem ist in seinen Arbeits- und Wirkungsparametern so aufeinander abzustimmen, daß sich die Einstellung des zuvor geschilderten erfindungsgemäßen Arbeitsprinzips verwirklichen läßt: Im heißen Inneren der Gesteinserbohrung ist der W/O-Invertzustand mit geschlossener Ölphase gewährleistet. Im vergleichsweise kalten Außenbereich kann durch Temperaturabsenkung unter die PIT des Systems die Phasenumkehr der Spülung und damit die erleichterte Aufarbeitung abzutrennender Anteile in einfacher Weise verwirklicht werden.

Zur Minderung des experimentellen Arbeitsaufwandes kann die rechnerische Ermittlung der PIT des jeweils betroffenen Mehrkomponentensystems zweckmäßig sein. Insbesondere gilt das aber auch für potentielle Optimierungen in der Auswahl der Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsysteme und ihrer Anpassung an die durch sonstige Überlegungen zum technischen Handeln vorgegebene Auswahl und Abmischung von wässriger Phase einerseits und Typ der Ölphase andererseits. Einschlägiges Fachwissen ist gerade in jüngster Zeit aus an sich ganz anderen Bereichen, insbesondere aus dem Bereich der Kosmetika-Herstellung, entwickelt worden. Die Erfindung sieht hier den Einsatz dieses allgemein gültigen Fachwissens jetzt auch und gerade für das erfindungsgemäß betroffene Arbeitsgebiet der Erbohrung von Erdreich beziehungsweise der Behandlung von bereits bestehenden Erdreichbohrungen mit optimierten Öl- und Wasser-Phasen enthaltenden Systemen vor.

Verwiesen wird in diesem Sachzusammenhang insbesondere auf die Veröffentlichung TH.FÖRSTER, W.VON RYBINSKI, H.TESMANN und A.WADLE "Calculation of optimum emulsifier mixtures for phase inversion emulsification", in International Journal of Cosmetic Science 16, 84-92 (1994). Dargestellt ist hier im einzelnen wie auf rechnerischem Weg für vorgegebene 3-Komponenten-Systeme aus einer Ölphase, einer Wasserphase und einem Emulgator auf der Basis des für die Ölphase charakteristischen EACN-Wertes (equivalent alkane carbon number) der Temperaturbereich der Phaseninversion (PIT) über die CAPICO-Methode (calculation of phase inversion in concentrates) errechnet werden kann. Diese Veröffentlichung FÖRSTER et al. bezieht insbesondere wiederum wesentliche Literatur für den hier angeschnittenen Themenkomplex an, vgl. die Referenz-Liste a.a.O. Seiten 91 und 92, die im Zusammenhang mit der Offenbarung dieser Veröffentlichung FÖRSTER et al. zu sehen ist. Im einzelnen wird dann anhand zahlreicher Beispiele dargestellt, wie mittels der CAPICO-Methode im Rahmen des EACN-Konzepts die Auswahl und Optimierung der Emulgatoren/Emulgatorsysteme zur optimalen Einstellung vorgegebener Werte für den Temperaturbereich der Phaseninversion zugänglich wird.

Basierend auf diesen Grundkenntnissen wird es möglich, für die jeweils zum praktischen Einsatz beabsichtigten Komponenten - insbesondere die Ölphase und zuge-

hörige Emulgatoren/Emulgatorsysteme nach Art und Menge - vorab Mischungen und Mischungsverhältnisse zu bestimmen, deren PIT in dem erfindungsgemäß angestrebten Temperaturbereich liegt. Hieraus ergibt sich ein erster sinnvoller Ansatz zur Durchführung experimenteller Arbeiten im Sinne der Ermittlungsmethode zu a). Über die rechnerische Ermittlung der PIT hinausgehend kann insbesondere der Bereich der Bildung der Mittelphase mit ihrer Temperaturuntergrenze und insbesondere ihrer Temperaturobergrenze bestimmt werden. Völlig eindeutig sind damit die Temperaturgrenzwerte festgelegt oberhalb deren der W/O-Invertbereich für die Spülung im unmittelbaren Kontakt mit der heißen Wandinnenfläche des Bohrloches für die Ausbildung der geschlossenen semipermeablen Membran liegt. In der Regel wird es dabei zweckmäßig sein - siehe dazu die nachfolgenden Erläuterungen der erfindungsgemäßen Lehre - diese obere Temperaturgrenze des Bereichs der Phaseninversion im praktischen Einsatz mit einem hinreichenden Sicherheitsabstand auszuwählen und zu gewährleisten, um die im Heißbereich geforderte W/O-Invertphase sicherzustellen.

Auf der anderen Seite soll im niederen Temperaturbereich die Unterschreitung des W/O-Invertzustandes in solchem Ausmaß möglich sein, daß von den Vorteilen der Phasenumkehr bis hin zur O/W-Phase und der damit in der Regel verbundenen erleichterten Aufarbeitung abgetrennter Anteile der Bohrspülung Gebrauch gemacht werden kann.

Zur Vervollständigung der Angaben zum einschlägigen Fachwissen sei auf folgendes verwiesen: In jüngerer Vergangenheit ist ein beträchtlicher Forschungsaufwand zur Verbesserung der sogenannten tertiären Erdölförderung durch Fluten ölhaltiger Erdreichschichten mit Emulgatoren/Emulgatorsysteme enthaltenden Emulsionen vom O/W-Typ betrieben worden. Das hier angestrebte Ziel sieht insbesondere vor, entsprechende Systeme im Bereich der Emulsionsmittelphase (WINSOR III) innerhalb der Formation zum Einsatz zu bringen. Verständlich ist das sofort aus der von der erfindungsgemäßen Lehre abweichenden entgegengesetzten Zielvorstellung: Die Optimierung des Gleichgewichtes O/W-W/O unter Ausbildung der Mikroemulsionsphase im Mehrkomponentensystem führt zur Steigerung der Wirksamkeit des im Fluten geforderten Waschprozesses und damit zur Steigerung des Auswaschens der Ölphase aus der Gesteinsformation. Entscheidend ist hier, daß aufgrund des Mikroemulsionszustandes die unerwünschte Verstopfung des Poren-

- 14 -

volumens im Gestein durch größere Öltröpfchen mit Sicherheit verhindert werden kann.

Die Zielvorstellung der Erfindung ist diesem Arbeitsschritt der tertiären Erdölförderung durch Fluten entgegengesetzt:

Die erfindungsgemäße Lehre will - im Sinne des bekannten Arbeitens mit W/O-Invert-Emulsionen - das gezielte Verschließen der Porenoberfläche der Gesteinsformation im Bohrloch durch die geschlossene Ölschicht. Gleichzeitig soll aber außerhalb des Bohrloches durch Phasenumkehr die erleichterte Entsorgung der Bohrspülung beziehungsweise von Anteilen der Bohrspülung erreicht werden.

Der Gegenstand der Erfindung

Erfindungsgegenstand ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Erleichterung der Entsorgung von fließ- und pumpfähigen Arbeitsmitteln auf Basis Emulgatoren enthaltender W/O-Invert-Emulsionen - insbesondere entsprechenden Hilfsmitteln aus dem Bereich des Erdreichaufschlusses, wie ölbasierten W/O-Invert-Bohrspülungen - und zur vereinfachten Reinigung damit verschmutzter Feststoffflächen gewünschtenfalls unter Mitverwendung fließfähiger Spülhilfen. Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß man durch Auswahl und Abstimmung der Emulgatoren/Emulgatorsysteme auf die Ölphase der Invert-Emulsion eine temperaturgesteuerte Phaseninversion im Temperaturbereich unterhalb der Einsatztemperaturen der W/O-Invert-Emulsionen sicherstellt, wobei gleichzeitig aber diese Temperatur-gesteuerte Phaseninversion oberhalb der Verfestigung der wäßrigen Phase durch Einfrieren stattfindet. Die Erfindung ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß die Entsorgung bzw. Reinigung im Temperaturbereich der Phaseninversion und/oder bei darunterliegenden Temperaturen vorgenommen wird.

In bevorzugten Ausführungsformen ist weiterhin die Abkühlung des verschmutzten Feststoffmaterials oder wenigstens die Abkühlung der abzutrennenden Invert-Emulsion auf den Bereich der Phaseninversionstemperatur (PIT) vor und/oder bei der Reinigung der verschmutzten Feststoffflächen sichergestellt. Dabei kann eine wenigstens weitgehende Abtrennung insbesondere grobteiliger Feststoffe von bei Arbeitstemperaturen fließ- und pumpfähigen Anteilen des zu reinigenden Gutes

unter Einwirkung erhöhter Schwerkraft erfolgen. Weiterhin kann die Wäsche der verschmutzten Feststoffflächen mit Wasser-basierten Spülhilfen, insbesondere mit kaltem Wasser vorgenommen werden, dessen Temperatur unterhalb des PIT-Bereiches der abzuspülenden Emulsionsreste liegt. Dieser Waschvorgang kann insbesondere durch Eintrag mechanischer Energie beschleunigt werden, so daß mit zeitlich kurzfristig begrenzten Waschstufen gearbeitet werden kann. Einzelheiten dabei vgl. im nachfolgenden.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die erfindungsgemäße Lehre insbesondere die Anwendung des hier geschilderten Verfahrens zur erleichterten Reinigung und Entsorgung des mit Restanteilen des Bohrschlammes beladenen Bohrkleins (cuttings) aus der Erdreich-Erbohrung bei und/oder bevorzugt vor dessen on-shore- oder off-shore-Deponierung.

Weitere Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Diese Darstellung der erfindungsgemäßen Konzeption und ihrer technischen Lösung zeigt auf, daß der Auswahl geeigneter Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme unter Anpassung an die weiteren Arbeitsparameter entscheidende Bedeutung zu kommt. Geeignet sind dazu insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, die wenigstens anteilsweise und vorzugsweise zum wenigstens überwiegenden Anteil nichtionischer Struktur sind und/oder sowohl nichtionische Strukturelemente als auch anionische Strukturelemente in der Molekülgrundstruktur der Emulgatoren/Emulgatorsysteme miteinander verbinden.

Wenn die Verwirklichung des erfindungsgemäßen Arbeitsprinzips auch nicht zwingend an den Einsatz von Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsystemen nichtionischer Struktur gebunden ist, so wird im nachfolgenden gleichwohl die Darstellung allgemeiner und bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre vor allem unter Einsatz solcher nichtionischen Emulgatoren-/Emulgatorsysteme erläutert. Auch für die praktische Verwirklichung des erfindungsgemäßen Prinzips bietet sich diese Emulgatorenklasse besonders an. Der Einfluß einer Salzbeladung der wäßrigen Phase mit insbesondere Salzen mehrwertiger Kationen auf die emulgierende Wirkung dieser Stoffklasse ist vergleichsweise gering. Die Mitverwendung gerade solcher Salz-beladenen wäßrigen Phasen in der Invertspülung kann aber für die Regulierung des Gleichgewichts der osmoti-

schen Drucke zwischen der Bohrspülung inerseits und der Flüssigphase im umgebenden Gestein andererseits von wichtiger praktischer Bedeutung sein. Nichtionische Emulgatoren/Emulgatorsysteme können für bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre als fließfähige Komponenten auch schon bei Raumtemperatur oder nur schwach erhöhten Temperaturen zur Verwendung kommen. Der Bereich geeigneter nichtionischer Emulgatoren ist so breit gestreut und dabei aus Chemikalien sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs zugänglich, daß optimierte Emulgatorsysteme aus dem Gesichtspunkt der Ökoverträglichkeit und insbesondere auch der gegebenenfalls zu berücksichtigenden marin Toxizität eingesetzt werden können. Gleichzeitig sind die hier wesentlichen Komponenten kostengünstig zugänglich. Entscheidend ist aber für diese erfindungsgemäß bevorzugte Auswahl nichtionischer Emulgatorkomponenten ihre ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der PIT im jeweiligen Ölsystem, die zusätzlich durch die Mengenverhältnisse in der Abmischung der Ölphase zu den Emulgatoren/Emulgatorkomponenten entscheidend gesteuert werden kann - siehe die zuvor zitierte Literaturstelle Förster et al.

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre werden dabei die Emulgatoren/Emulgatorsysteme so auf die weiteren im jeweiligen Fall konkret gegebenen Parameter in der Spülungszusammensetzung abgestimmt, daß die PIT des Mehrkomponentengemisches in einem Temperaturbereich liegt, der als Untergrenze die Kaltwäsche der zur reinigenden Feststoffflächen mit einer wäßrigen Phase zuläßt. Wie zuvor schon kurz angesprochen, liegt üblicherweise in Spülungssystemen der hier betroffenen Art eine wäßrige Phase vor, die beträchtliche Mengen an gelösten organischen und/oder anorganischen Hilfsstoffen, z.B. an löslichen Salzen zur Einstellung und Regulierung des Druckausgleiches der miteinander konkurrierenden Wasserphasen und ihrer osmotischen Drucke einerseits im umgebenden Gestein der Erdreichbohrung und andererseits in der Bohrspülung enthalten kann. Die Erstarrungstemperaturen solcher beispielsweise Salzbeladener wäßriger Phasen kann deutlich unterhalb 0°C - beispielsweise im Bereich von -10 bis -20°C - liegen. Eine bevorzugte Untergrenze für die PIT - beziehungsweise den PIT-Bereich - des Mehrkomponentengemisches liegt allerdings oberhalb 0 bis 5°C und insbesondere bei Werten im Bereich von 10 bis 15°C oder auch bei 20°C. Im nachfolgenden wird auf die praktische Bedeutung dieser vergleichsweise niedrig liegenden Grenzwerte für die Bestimmung des PIT-Bereiches

- 17 -

nach unten im Zusammenhang mit bevorzugten konkreten Ausführungsformen für das erfindungsgemäße Handeln noch eingegangen.

Zur Bestimmung der erfindungsgemäß einzustellenden Obergrenze des Temperaturbereichs, innerhalb dessen die Phaseninversion bei Abkühlung stattfindet, gelten die nachfolgenden allgemeinen und bevorzugten Angaben:

Die Obergrenze des Temperaturbereiches zur Auslösung der Phaseninversion soll einen hinreichenden Abstand zum Bereich der stabilen W/O-Invertermulsion aufweisen. Zweckmäßigerverweise liegt damit die Obergrenze des angesprochenen Temperaturbereiches zur Phaseninversion wenigstens 3 bis 5°C unterhalb der Arbeitstemperatur des Mehrkomponentengemisches im Bereich des geologischen Aufschlusses. Bevorzugt sind hier allerdings stärker ausgeprägte Abstände zwischen diesen beiden Temperaturparametern. So kann es in bevorzugten Ausführungsformen zweckmäßig sein einen Temperaturabstand der hier gegeneinander gestellten Parameter von wenigstens 10 bis 15°C und insbesondere von wenigstens 20 bis 30°C einzustellen. Für die Praxis werden damit keine besonderen Schwierigkeiten ausgelöst. Im heißen Erdreich werden ja vergleichsweise rasch Temperaturbereiche von 100°C und deutlich darüber erreicht.

Es ist damit in der Regel bevorzugt, die Obergrenze für die Definition und Bestimmung der PIT beziehungsweise des PIT-Bereiches im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns bei maximal 100°C oder nur beschränkt höheren Temperaturen - beispielsweise bei maximal 110 bis 120°C - festzulegen. In bevorzugten Ausführungsformen liegt die Obergrenze für die Auswahl und Einstellung der PIT bei Temperaturen unter 100°C, z.B. bei maximal etwa 80 bis 90°C, vorzugsweise bei maximal 60°C und insbesondere im Temperaturbereich bis maximal 50°C. Hieraus leitet sich für das erfindungsgemäße Handeln ab, daß Mehrkomponentengemische der angegebenen Art besonders bevorzugt sein können, deren PIT innerhalb des Temperaturbereiches von etwa 5 bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 bis 60°C und insbesondere im Temperaturbereich von 15 bis 50°C, liegt. In der im nachfolgenden näher konkretisierten Ausgestaltung der Erfindung in einer besonders bevorzugten Ausführungsform können Zahlenwerte für die PIT im Temperaturbereich von 20 bis 35°C oder auch bis 40°C besonders sinnvoll sein. Verständlich wird das anhand der nachfolgenden Überlegungen:

Der Einsatz erfindungsgemäßer Mehrkomponentengemische, beispielsweise im Rahmen der Erdreicherbohrung als fließ- und pumpfähige Bohrspülflüssigkeit, sieht die kontinuierliche Kreislaufführung dieser Flüssigphase in das Erdreich nach unten und von dort - beladen mit den erbohrten cuttings - nach oben zurück zur Bohrplattform vor. Hier auf der Bohrplattform werden die erbohrten cuttings - üblicherweise - abgetrennt und die zurückgewonnene fließ- und pumpfähige Flüssigphase in einen Vorratsbehälter gegeben, von dem aus die Invertspülung erneut nach unten in das Bohrloch gepumpt wird. Innerhalb dieses Kreislaufes durchläuft die Bohrspülung ein beträchtliches Temperaturgefälle, auch wenn die mit cuttings beladene Spülung noch heiß nach oben gefördert wird. Die technischen Stufen der Absiebung und der Zwischenlagerung der Spülungsphase im Vorratsbehälter führen in der Regel zu einem Absinken ihrer Eigentemperatur beispielsweise auf Werte im Bereich von etwa 40 bis 60°C.

Durch Anpassung der Phaseninversion beziehungsweise der PIT an diese Gegebenheiten sieht die erfindungsgemäße Lehre eine bevorzugte Ausführungsform vor, in der die Phaseninversion in der im Kreislauf geführten Spülung auch in den vergleichsweise kühleren Bereichen außerhalb des Erdreiches nicht auftritt. Wird die PIT (der PIT-Bereich) des Systems hinreichend unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes von beispielsweise 50°C vorgegeben und eingehalten, dann läßt sich diese Zielvorstellung mit einfachen Mitteln verwirklichen. Selbst in kalten Jahreszeiten können im Spülungskreislauf - beispielsweise durch entsprechende Heizelemente im Vorratsbehälter - solche unteren Grenzwerte für die sich im Kreislauf einstellende Temperatur der umgepumpten Invertschlammphase aufrechterhalten werden. Für die Aufarbeitung und Entsorgung der abgetrennten cuttings erschließen sich jetzt aber die Vorteile des erfindungsgemäßen Handelns: Durch weiterführende Temperaturabsenkung wird der PIT-Bereich nach unten erreicht und gewünschtenfalls unterschritten, so daß sich zunächst in den den cuttings anhaftenden Spülungsanteilen die Mikroemulsionsmittelphase und bei weiterer Temperaturabsenkung die Wasser-basierte O/W-Emulsionsphase einstellen. Es leuchtet sofort ein, daß damit die Entsorgung des den cuttings anhaftenden Restöles substantiell vereinfacht werden kann.

So kann es beispielsweise im Bereich der Bohrschlämme für die landgestützte und/oder bevorzugt off-shore-Erbohrung von Erdreich zweckmäßig sein, Bohrschlämme mit einer PIT im Temperaturbereich gleich/kleiner 50°C und beispielsweise mit einer PIT im Bereich von 20 bis 35°C einzusetzen. Hier erschließt sich die Möglichkeit, einerseits den Spülungskreislauf ohne Phasenumkehr und damit kontinuierlich im Bereich des W/O-Invertschlammes zu erhalten. Die abgetrennten cuttings können jetzt aber in vereinfachter Weise - insbesondere vor Ort - einer Reinigungsstufe unterworfen oder aber auch durch unmittelbares Dumping entsorgt werden. Unter Einsatz des allgemeinen Fachwissens kann die jeweils optimale konkrete Ausführungsform für diesen Entsorgungsschritt gefunden werden. Hier gilt dann insbesondere:

Werden die mit erfindungsgemäß ausgestalteten Bohrspülungen beladenen cuttings durch einfaches Dumping unmittelbar in das umgebende Meerwasser bei off-shore-Bohrungen gegeben, so stellt sich durch Abkühlung im Meerwasser rasch die temperaturgesteuerte Inversionsphase (Emulsionsmittelphase) und nachfolgend der O/W-Emulsionszustand in diesen Spülungsresten ein. Die Verdünnungswirkung des umgebenden Seewassers kann sich voll auswirken, die gebildeten Öltröpfchen haften nicht mehr dem Gestein an und sind damit beweglich. Wenigstens anteilsweise schwimmen sie im Seewasser nach oben auf, erreichen dort den Bereich vergleichsweise erhöhter Sauerstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase und unterliegen dort dann dem vergleichsweise erleichterten aeroben Abbau.

Ebenso kann aber wenigstens eine Teilreinigung der zu entsorgenden cuttings von der Ölphase durch einen getrennten Arbeitsschritt - bevorzugt vor Ort - vorgenommen werden: Beim Einstellen des Temperaturbereiches für die Inversions-Mittelphase ist die in dem Stand der Technik im Rahmen der tertiären Erdölförderung angestrebte besonders leichte Auswaschbarkeit der Ölphase gegeben, so daß z.B. ein entsprechender Waschprozeß ohne unzumutbaren Arbeitsaufwand mit Wasser-basierten Waschflüssigkeiten - z.B. ganz einfach Meerwasser - vorgenommen werden kann. Durch weiterführende Temperaturabsenkung wird der Bereich der O/W-Emulsionsbildung eingestellt. Damit kann eine Auf trennung einerseits in die wässrige Phase und die Ölphase als potentieller Arbeitsschritt einer solchen Reinigungsstufe unschwer verwirklicht werden. Insbesondere wird aber hier die Trennung zwischen fließ- und pumpfähigen Anteilen – die den erbohrten cut-

- 20 -

tings anhaftenden Reste der Bohrspülung – und den zu entsorgenden cuttings substantiell erleichtert. Dabei können unterschiedliche Trenn-Prinzipien voneinander getrennt oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Einzelheiten hierzu werden nachfolgend erläutert.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegung wird verständlich, daß erfindungsgemäß bevorzugte Bohrschlämme für die landgestützte und/oder bevorzugt für die off-shore-Erbohrung von Erdreich, insbesondere zur Erschließung von Öl- und/oder Gasvorkommen, so ausgebildet sein können, daß die Bohrschlämme mit einer PIT im Temperaturbereich gleich/kleiner 50°C, vorzugsweise gleich/kleiner 40°C und insbesondere im Bereich von 20 bis 35°C ausgebildet sind. Die PIT des Gesamtsystems kann insbesondere derart auf die Einsatzbedingungen des Bohrschlammes abgestimmt sein, daß die mit Bohrschlamm beladenen cuttings nach ihrer Abtrennung von der Hauptmasse des Bohrschlammes durch geeignete Trennverfahren, insbesondere unter Einsatz erhöhter Schwerkraft und/oder durch eine Wäsche mit z. B. kaltem Wasser - insbesondere mit Meerwasser - und bevorzugt unter Phaseninversion W/O zu O/W gereinigt werden können.

Bevor auf Einzelheiten eines solchen Wasser-basierten Waschverfahrens der mit Bohrschlamm beladenen cuttings eingegangen wird, sei jedoch auf den nachfolgenden wichtigen Aspekt der erfindungsgemäßen Lehre eingegangen: Die Umwandlung der im praktischen Einsatz vorliegenden W/O-Invert-Emulsionen durch Temperaturabsenkung in den PIT-Bereich und insbesondere auf Temperaturen unterhalb des PIT-Bereiches kann zu einer substantiellen Erleichterung bzw. Verstärkung der Trennung zwischen den als Feststoff vorliegenden cuttings einerseits und den darauf anhaftenden Emulsionsresten mit oder ohne Zusatz von flüssigen Waschmitteln führen. So kann die reine Schwerkrafttrennung der flüssigen von der festen Phase durch Behandlung des mehrphasigen Einsatzgutes in schnelllaufenden Trennvorrichtungen – etwa entsprechenden Dekantern und/oder Zentrifugen – im hier jetzt vorliegenden Zustand der O/W-Emulsion deutlich verstärkt werden. Zusätzlich kann dabei davon Gebrauch gemacht werden, daß die Fließfähigkeit der Emulsion im O/W-Zustand gegenüber der gleichen Mehrkomponentenmischung – jetzt jedoch im W/O-Invertzustand – deutlich gesteigert bzw. die entsprechende Viskosität im O/W-Zustand abgesenkt sein kann. Die Lehre der Erfindung kann in wichtigen Ausführungsformen hiervon Gebrauch machen. Durch geeignete Ein-

stellung dieser physikalischen Parameter in der Mehrkomponentenemulsion ist es möglich, einerseits die Anforderungen im praktischen Einsatz im Zustande der W/O-Invert-Emulsion sicherzustellen, andererseits kann mittels der Phaseninversion zum nachfolgenden Reinigungsschritt im Sinne der Erfindung eine deutliche Steigerung der Schwerkrafttrennung und damit ein verstärktes Abfließen der jetzt im O/W-Zustand befindlichen Emulsionsreste von den zu reinigenden cuttings sichergestellt werden. Insbesondere bei Einsatz ökologisch verträglicher Ölphasen im Rahmen des Bohrprozesses im W/O-Invert-Bohrschlamm kann damit eine so weitgehende Absenkung der Ölmenge auf den zu entsorgenden cuttings eingestellt werden, daß auch bei off-shore-Bohrungen deren Entsorgung durch einfaches dumping auch bei hohen Anforderungen an die ökologische Verträglichkeit des Bohrprozesses in seiner Gesamtheit möglich wird.

Zur praktischen Durchführung einer solchen Trennung fließfähiger Anteile von den Feststoffflächen der cuttings durch erhöhte Schwerkrafteinwirkung steht das umfangreiche entsprechende Fachwissen zur Verfügung. In Betracht kommt hier insbesondere der Einsatz von Trennvorrichtungen mit hoher Umlaufzahl von der Art entsprechender Dekanter, Zentrifugen und/oder Zyklone. Durch Wahl und Steuerung der Umlaufgeschwindigkeit kann hier bekanntlich die Schwerkraftzahl g auf Werte bis in den Bereich von 10.000 bis 12.000 erhöht werden, wobei gleichzeitig der Durchsatz im großtechnischen Verfahren anfallender Mengen an aufzutrennendem Gut sichergestellt ist. Geeignete Vorrichtungen sind beispielsweise Rohrzentrifugen, Vollmantelzentrifugen, aber auch Siebzentrifugen oder Separatoren von der Art der Tellerzentrifugen. Auf das einschlägige Fachwissen kann hier verwiesen werden. Entsprechendes gilt für die vergleichbaren Arbeitsmittel des Bereiches der Dekanter und der Zyklone. Hier kann insbesondere dem Einsatz von Dekantern Bedeutung zukommen, die unter dem technischen Begriff der Schneckenaustragszentrifugen in der Fachwelt bekannt sind. Die der erfindungsgemäßen Lehre zugrundeliegenden Arbeiten haben gezeigt, daß durch eine solche reine Trennung unter Einsatz erhöhter Schwerkraft – beispielsweise im Bereich der g-Zahl von 1.000 bis 15.000 und insbesondere im Bereich von 5.000 bis 12.000 – die Abtrennung des Restöles von den erbohrten cuttings soweit ermöglicht wird; daß auch bei erhöhten ökologischen Anforderungen die Entsorgung der cuttings durch direktes Dumping möglich wird. Gültig ist das insbesondere für die Fälle, in denen ökologisch akzeptable Ölphasen in den Invert-Bohrschlämmen zum Einsatz kom-

- 22 -

men, wobei hier wiederum Esteröl-basierten Hilfsmitteln besondere Bedeutung zu kommen kann.

Die hier aufgezeigte Möglichkeit des erfindungsgemäßen Handelns auch ohne Einsatz von zusätzlichen Waschmitteln wird durch gezielte Mitverwendung solcher Waschhilfen substantiell erweitert. Dabei können optimierte Waschergebnisse unter Einsatz jeweils sehr stark begrenzter Mengen an Waschflüssigkeit erzielt werden. Die praktisch vollständige Reinigung der cuttings von anhaftenden Resten des Emulsions-Bohrschlammes wird möglich.

Zur konkreten technischen Verwirklichung des Waschprozesses steht das umfangreiche einschlägige Fachwissen zur Verfügung. Zur Auswahl optimierter spezieller Verfahrensbedingungen gelten insbesondere für die cutting-Wäsche beispielsweise die folgenden zusätzlichen Erwägungen: Es kann wünschenswert sein die Menge der insgesamt einzusetzenden wäßrigen Waschflüssigphase soweit wie möglich zu begrenzen und gleichwohl die optimale Reinigung unter Entfernung der anhaftenden Ölphase sicherzustellen. Der Waschprozeß kann dabei einstufig oder auch mehrstufig durchgeführt werden. In der Regel wird es bevorzugt sein, mit zeitlich kurzfristig begrenzten Waschstufen zu arbeiten, wobei die Zeitdauer der jeweiligen Waschstufe beispielsweise im Minutenbereich, vorzugsweise bei maximal etwa einer Minute oder auch noch deutlich darunter liegt. Zu berücksichtigen ist hierbei die jeweilige Beschaffenheit des abzuwaschenden Gutes. Es leuchtet ein, daß beim Vorliegen Wasser-quellbarer Tone in den zu reinigenden cuttings deren Bereitschaft zur Quellung unter Wasseraufnahme zu berücksichtigen ist, während entsprechende Bedenken bei cuttings auf Basis nicht-quellbarer Mineralien in den Hintergrund treten.

Die erfindungsgemäße Lehre sieht in wichtigen Ausführungsformen die Kombination einer Mehrzahl von Arbeitsparametern zur Förderung und Erleichterung des Trennprozesses zwischen der Feststoffphase einerseits und der abzutrennenden Emulsionsphase auf Basis der Bohrschlammrückstände andererseits vor. In Betracht kommen hier insbesondere Kombinationen von Waschstufen und Trennung unter Einwirkung von erhöhten Schwerkraftwirkungen. So kann beispielsweise die zuvor geschilderte Stofftrennung durch einfaches Abschleudern der verschmutzten cuttings in der Zentrifuge bei Temperaturen im O/W-Emulsionsbereich dadurch

verstärkt werden, daß zusätzlich Waschflüssigkeit auf das zu reinigende Gut aufgegeben und insbesondere aufgesprührt wird. Dabei wird bevorzugt Wasser-basiertes Spülmittel und insbesondere ganz einfach kaltes Wasser als Reinigungshilfe eingesetzt. Diese Auswaschhilfe kann einmalig oder auch in einer Mehrzahl aufeinander folgenden Stufen auf das bevorzugt im Schleudervorgang gehaltene Feststoffmaterial aufgebracht werden.

Die verbesserte cutting-Wäsche mit Wasser-basierten Spülhilfen ist aber auch ohne Einsatz der Zentrifugentechnologie möglich. Allgemeines Fachwissen ermöglicht hier die Optimierung des Kaltwaschprozesses. Auch hier kann der Waschvorgang grundsätzlich durch Eintrag mechanischer Energie beschleunigt werden. Dabei wird es in der Regel bevorzugt sein, den Energieeintrag in die wäßrige Waschmittelphase vorzunehmen und dementsprechend im Sinne einer Sprühwäsche mit angehobenen Drücken in einer oder mehreren Verfahrensstufen das zu reinigende Gut abzuwaschen. Hier kann insbesondere vorteilhaft von der einschlägigen Technologie Gebrauch gemacht werden, vor dem Waschprozeß im Sinne der Erfindung die Abtrennung der erbohrten cuttings von der flüssigen Bohrspülung durch Absieben und insbesondere durch entsprechende Behandlung auf Schüttelsieben vorzunehmen. Die erfindungsgemäß anschließende Waschstufe kann also beispielsweise unmittelbar an dem in vergleichsweise dünner Schicht auf dem Sieb zurückgehaltenen Feststoffgut vorgenommen werden. Dabei eignet sich hier beispielsweise insbesondere die entsprechende Druckwäsche mit Auftrag der Waschflüssigkeit durch Vollkegel-Düsenköpfe, die insbesondere als entsprechende Druckdüsen und dabei gewünschtenfalls auch als Mehrstoffdüsen ausgebildet sein können. Besonders wirkungsvoll ist eine entsprechende Wäsche unter Einsatz von Mehrstoffdüsen aus dem Bereich der Luftzerstäubung. Hier kann in an sich bekannter Weise der Düsensatz durch Änderung des Luft- und Flüssigkeitsdruckes so justiert werden, daß entweder eine besonders feintropfige oder grobtropfige Zerstäubung erzielt wird. Möglich wird damit ein großes Regelverhältnis von Luft- zu Flüssigkeitsmenge unter gleichzeitiger optimierter Intensivierung des Energieintrags der tropfenförmigen Waschflüssigkeit und damit des Abspülergebnisses. Möglich wird auf diese Weise nicht nur eine substantielle Reduzierung der insgesamt einzusetzenden Menge an Waschflüssigkeit, auch die Zeitdauer des Abspülprozesses kann hier substantiell verkürzt werden, so daß ein wirkungsvolles Waschergebnis im Sekundenbereich, beispielsweise im Bereich bis 20 oder bis 40 Sekunden oder auch

noch darunter, erzielt werden kann. Auch hier kann bevorzugt mit einer Sequenz mehrfacher Waschstufen gearbeitet werden, wobei die Zeitdauer der einzelnen Waschstufe beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 oder auch nur von 1 bis 5 Sekunden liegen kann.

Zur weiteren Verstärkung und Verkürzung des Waschprozesses kann auch in dieser Verfahrensstufe des Waschens der cuttings auf dem Sieb mit entsprechenden Rüttelsieben gearbeitet werden, so daß in den aufeinanderfolgenden Waschstufen immer wieder neue Bereiche der verschmutzten cutting-Außenflächen den auftreffenden Tropfen der wäßrigen Spülflüssigkeit ausgesetzt werden.

Die Hochdruckwäsche kann beispielsweise mit Drucken der versprühten Waschflüssigphase von 2 bis 200 bar, vorzugsweise von 10 bis 100 bar, vorgenommen werden. Der Abstand der Düsenstrahler von den zu reinigenden Feststoffflächen liegt beispielsweise im Bereich von maximal 10 bis 50 cm. Mit beschränkten Mengen an Waschflüssigkeit, die nur einen Bruchteil des cutting-Volumens ausmachen, werden wirkungsvolle Reinigungseffekte erzielt.

Das die abgespülten Emulsionsanteile enthaltende Waschwasser kann - gewünschtenfalls nach einer Zwischenlagerung unter partieller Phasentrennung - z.B. mit einem 3-Phasen-Separator - weiter in Wasserphase/Ölphase sowie gegebenenfalls eine feinteilige Feststoffphase aufgetrennt werden. Auch hier steht das umfangreiche Wissen der Fachwelt zur Trennung entsprechender Wasser/Öl-Emulsionen bzw. -Dispersionen zur Verfügung. Dabei kann unter Einsatz rein mechanischer Arbeitsmittel, insbesondere durch Schwerkrafttrennung in schnell rotierenden Zentrifugen gearbeitet werden. Je nach Stabilität der im Einzelfall vorliegenden O/W-Gemische kann auch der Einsatz entsprechender Separatoren mit niedrigeren Werten für die Schwerkraftzahl g in Betracht kommen. In an sich bekannter Weise können sowohl Separatoren wie Zentrifugen dabei in kontinuierlicher Verfahrensweise in das Trennverfahren eingebunden sein.

Andere bekannte Möglichkeiten zur Trennung der Öl und Wasser enthaltenden Waschflüssigkeiten sind bekannte Verfahren wie die Flotation oder insbesondere auch die Trennung über Membranverfahren. Falls erforderlich kann zuvor durch

Zusatz von Demulgatoren ein zu intensiver Emulsionszustand in der Waschflüssigkeit gebrochen werden.

Grundsätzlich ist es in dieser Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, zu einer hinreichenden Trennung von Wasserphase und Ölphase zu kommen. Hieraus leitet sich dann wiederum die Möglichkeit ab, die jetzt von einander getrennt vorliegenden Bestandteile wenigstens anteilsweise einer Wiederverwendung zuzuführen, z. B. für die Wasserphase beim Umsetzen neuer Bohrspülung.

Verständlich wird insbesondere auch aus diesen Überlegungen die hohe Flexibilität der erfindungsgemäßen Lehre zur Beschaffenheit der im konkreten Fall einzusetzenden Ölphase. Auch hohe Anforderungen an die ökologische Verträglichkeit des Verfahrens bezüglich der zu entsorgenden cuttings können in W/O-Invertsystemen mit solchen Ölphasen erfüllt werden, die bisher aufgrund ihrer Umwelt-Unverträglichkeit und insbesondere ihrer unzureichenden Abbaubarkeit durch natürliche Abbauprozesse unter anaeroben Bedingungen nicht mehr eingesetzt werden konnten. Damit erschließen sich für die erfindungsgemäß beabsichtigte Optimierung der drei Hauptparameter (technische Perfektionierung und volle ökologische Verträglichkeit bei angemessenem Kosten/Nutzen-Verhältnis) ganz neue Möglichkeiten: Über die zuvor dargestellten Möglichkeiten zur gezielten oder selbsttätigen Reinigung und Befreiung der cuttings von den anhaftenden Ölanteilen findet bei der off-shore-Entsorgung durch Dumping am Meeresboden nicht mehr der Aufbau eines größeren Vorrates an abzubauender Ölphase statt. Natürliche aerobe Abbauprozesse im sauerstoffreichen Bereich der Meeresoberfläche werden wirksam. Durch eine einfache Vorwäsche mit einer Waschflüssigkeit auf Basis von kaltem Wasser lässt sich der wenigstens überwiegende Ölanteil von den cuttings vor ihrem Dumping abtrennen.

Verständlich wird damit, daß sich für die erfindungsgemäße Lehre der gesamte bisher bekannte breite Bereich potentieller Ölphasen auftut. So sind für die Lehre der Erfindung Ölphasen beziehungsweise Ölmischphasen geeignet, die wenigstens anteilsweise - bevorzugt zum wenigstens überwiegenden Anteil - den nachfolgenden Stoffklassen zugeordnet sind:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe (geradkettig, verzweigt und/oder cyclisch), olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere vom Typ LAO (lineare α -Olefine), IO (Interne Olefine) und/oder PAO (polymere α -Olefine), Aromaten, Naphthene, Carbonsäureester, Ether, Acetale, Kohlensäureester, Fettalkohole, Silikonöle, (Oligo)-Amide, (Oligo)-Imide und/oder (Oligo)-Ketone.

Der in diesem Zusammenhang zuvor aufgeführte Begriff der Carbonsäureester umfaßt einerseits entsprechende Ester von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, andererseits entsprechende Ester von monofunktionellen Alkoholen und/oder polyfunktionellen Alkoholen. Auf die eingangs zitierten druckschriftlichen Veröffentlichungen zum Einsatz entsprechender Esterphasen auf dem hier betroffenen Sachgebiet, die auf Arbeiten der Anmelderin zurückgehen, wird in diesem Zusammenhang nochmals ausdrücklich verwiesen. Über die Offenbarung dieser Literaturstellen hinausgehend, hat sich für die erfindungsgemäße Variante jetzt aber auch noch das Folgende gezeigt:

In erfindungsgemäßen Ausgestaltungen der hier betroffenen Mehrkomponentengemische und insbesondere entsprechend aufgebauter Bohrspülflüssigkeiten können erstmalig Ester mehrfunktioneller Alkohole mit Monocarbonsäuren und dabei insbesondere Glycerinester natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs als Ölphase oder als Bestandteil der Ölphase wirkungsvoll zum Einsatz kommen. In einschlägigen Druckschriften des Standes der Technik wird bekanntlich seit Jahren die Behauptung aufgestellt, Öle natürlichen Ursprungs - und damit entsprechende Glycerin-basierte Triester höherer ungesättigter Fettsäuren - als ökologisch verträgliche Ölphase in W/O-Invertspülungen einsetzen zu können. In den eingangs zitierten Veröffentlichungen der Anmelderin zu dem hier angesprochenen Gebiet der Ester-basierten Bohrspülungen ist dargestellt, daß diese Aussagen des druckschriftlichen Standes der Technik rein theoretischer Natur sind, sich in der Praxis bisher aber nicht haben verwirklichen lassen. Überraschenderweise zeigt sich jetzt unter Einsatz der erfindungsgemäßen und im nachfolgenden im einzelnen definierten Systeme, daß hier die Verwendung beziehungsweise Mitverwendung solcher Triglyceride natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs als Ölphase oder in der Ölphase der Spülungen möglich ist. So können beispielsweise Triglyceride pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs - beispielsweise von der Art des Rüböls oder des Fischöls - zum Einsatz kommen, die sowohl aus ökologischen Überle-

gungen als auch aus Betrachtungen zum Kosten/Nutzen-Verhältnis hochinteressant sein können. Offensichtlich schaffen die mit der technischen Verwirklichung der erfindungsgemäßen Konzeption verbundenen Abwandlungen in der Zusammensetzung der Spülungen - möglicherweise Wahl der bevorzugten Emulgatoren nach Art und Menge - derart abgewandelte Grundvoraussetzungen, daß hier der seit langem angestrebte technische Einsatz solcher Ölphasen, insbesondere natürlichen Ursprungs, erstmals wirklich möglich wird.

Grundsätzlich sind damit von ihrer chemischen Struktur her alle Ölphasen geeignet, die die Einstellung der in der hier betroffenen Technologie notwendigen physikalischen Parameter zulassen, auf die zu einem späteren Zeitpunkt noch eingegangen wird. Der Gesichtspunkt der optimierten ökologischen Verträglichkeit bleibt natürlich ein wichtiger Gesichtspunkt im Rahmen der Auswahl der Ölphase, ihm kommt aber nicht mehr - auch unter Berücksichtigung der Auflagen des Gesetzgebers - die heutige Bedeutung zu. Durch den Einsatz der temperaturgesteuerten gezielten Phaseninversion wird die umweltkonforme ökologische Entsorgung gerade des Anteiles der Bohrspülung möglich, der bis zum heutigen Tage beim Arbeiten mit Spülungen auf W/O-Invertbasis die entscheidenden Schwierigkeiten bereitet.

Über diese Erleichterung hinausgehend erschließt die erfindungsgemäße Lehre aber auch die Möglichkeit zur Verwirklichung des angestrebten Umweltschutzes in einem bis heute nicht bekannten Ausmaß. Durch Auswahl besonders umweltverträglicher Ölphasen für die Invertspülung einerseits und durch die erfindungsgemäß gegebene Möglichkeit die Problematik des Abbauprozesses auf ein Minimum abzusenken, kann in Summe ein bis heute nicht bekanntes Arbeitsergebnis im Sinne der erfindungsgemäßen Zielvorstellung eingestellt werden. Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang insbesondere auch die - an sich bekannte, jetzt aber erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil einzusetzende - Möglichkeit, ausgesuchte Abmischungen unterschiedlicher Öle als Ölphase des Spülungssystems zu verwenden. So können Gemische einerseits von vergleichsweise schwerer anaerob und/oder aerob abbaubaren Ölen mit andererseits besonders leicht anaerob und/oder aerob abbaubaren Ölen zum Einsatz kommen, die in der erfindungsgemäß optimierten Form der cutting-Entsorgung einen wichtigen Schritt in Richtung auf das erfindungsgemäß angestrebte Ziel der Gesamtoptimierung darstellen.

In diesem Zusammenhang sei zunächst auf eine weitere Möglichkeit der Abwandlung der hier betroffenen Technologie der W/O-Invertsysteme eingegangen. Auch hier bieten sich substantielle Erweiterungen zu technisch fortschrittlichem Handeln gegenüber dem einschlägigen Stand der Technik an:

W/O-Invertsysteme konventioneller Art und insbesondere entsprechende Invertbohrspülungen enthalten nach der heutigen Praxis die Ölphase - bezogen auf das Volumenverhältnis der Summe von Öl- und Wasser-Phase - in einer Menge von wenigstens 50 Vol.-%. Üblicherweise liegt der Gehalt der Ölphase im praktischen Einsatz deutlich höher, beispielsweise im Bereich von 70 bis 90 Vol.-% des Öl/Wasser-Gemisches. Die einschlägige Literatur erwähnt zwar auch Öl-abgemagerte Invertspülungen, in der Praxis, insbesondere der heute geforderten Systeme mit hinreichender ökologischer Verträglichkeit, spielt dieser Bereich der vergleichsweise ölarmen Abmischungen aber keine Rolle.

Schon eingangs ist darauf hingewiesen worden, daß der Bereich der Phaseninversionstemperatur unter anderem mitbestimmt wird durch das Mengenverhältnis an Ölphase zu insbesondere nichtionischem Emulgator-/Emulgatorsystem. Dabei gilt: Je höher die eingesetzte Menge an Emulgator/Emulgatorsystem - bezogen auf Menge an Ölphase - gewählt wird, um so stärker wird in der Regel der Temperaturbereich zur Einstellung der PIT abgesenkt. Gleichzeitig damit wird aber die Stabilität der W/O-Invertulsion im praktischen Arbeiten so stark angehoben, daß sich der Bereich für praktisch brauchbare Mengenverhältnisse im jeweiligen Öl/Wasser-Gemisch substantiell erweitert. Damit werden für den Aufbau der mehrphasigen und bevorzugt pumpfähigen Abmischungen Mengenverhältnisse (Volumenteile) von Wasser-basierter Phase (W) zur Ölphase (Öl) in den folgenden Bereichen zugänglich: 90 bis 10 W auf 10 bis 90 Öl. Bevorzugt können dabei insbesondere Mischungsverhältnisse von 85 bis 20 W auf 15 bis 80 Öl sein. Unter Berücksichtigung der im nachfolgenden definierten Emulgatoren/Emulgatorsysteme ist es ohne Schwierigkeiten möglich mit W/Öl-Mischungsverhältnissen zu arbeiten, die die W-Phase in Mengen von wenigstens 30 oder 40 Volumenteilen oder sogar auch von wenigstens 50 Volumenteilen - und dabei beispielsweise in Mengen von 55 bis 85 Volumenteilen - enthalten. Die Ölphase kann damit auch zur mengenmäßig untergeordneten Komponente werden, die beispielsweise im Bereich von wenigstens 10 bis 15 Volumenteilen, vorzugsweise von 20 bis 50 Volumenteilen - je-

- 29 -

weils bezogen auf die Summe von W und Öl - stabile W/O-Invertbedingungen im Temperaturbereich des praktischen Einsatzes im Inneren des Erdreichs gewährleistet. In diesem Sinne können erfahrungsgemäß Mehrkomponentengemische bevorzugt sein, deren Anteil an Wasser-basierter Phase (Vol.-% bezogen auf Mischung W/Öl) gleich/größer 30 bis 35%, vorzugsweise gleich/größer 40% und weiterhin bevorzugt gleich/größer 50%, ist. Dem Mischungsbereich mit einem überwiegenden Wasseranteil kann besondere Bedeutung zukommen, wobei hier Mengen bis zu 85 Vol.-% und insbesondere dem Bereich von 55 oder 60 bis 80 Vol.-% der Wasser-basierten Phase wiederum besonders bevorzugt sein können. In den Rahmen der Erfindung fallen damit W/O-Invertspülungen mit stark abgemagertem Gehalt an Ölphase, der - bezogen auf die Flüssigphasen - nicht mehr als 20 bis 40 Vol.-% ausmachen muß, gleichwohl aber die gestellten Anforderungen im Einsatz erfüllt. Daß hier auch die Entsorgung substantiell erleichtert wird leuchtet sofort ein.

Zur chemischen Beschaffenheit insbesondere nichtionischer Emulgatoren, die zur Temperatur-gesteuerten Phaseninversion befähigt sind, beziehungsweise zur Beschaffenheit entsprechende nichtionische Komponenten enthaltender Emulgator-systeme kann auf das außergewöhnlich umfangreiche Fachbuchwissen und das sonstige druckschriftliche einschlägige Material verwiesen werden. Schon die einangs zitierte Veröffentlichung SHINODA et al., Encyclopedia of Emulsion Technology, 1983, Vol.1, 337 bis 367, gibt eine Auflistung von über 100 speziellen Vertretern von Emulgatoren, die weitaus überwiegend der Klasse der nichtionischen Emulgatoren zuzuordnen sind. Hierbei ist in der tabellarischen Aufstellung (Tabelle 4 a.a.O.) der jeweiligen chemischen Komponente auch ihr HLB-(number)Wert zugeordnet. Dabei ist insbesondere der Zahlenbereich von 1 bis 20 erfaßt. Zum einschlägigen druckschriftlichen Material wird weiterhin verwiesen auf die Veröffentlichung Gordon L. Hollis, Surfactants Europa, Third Edition, The Royal Society of Chemistry, dort insbesondere Kapitel 4, Nonionics (Seiten 139 bis 317). Zu der ungewöhnlich umfangreichen einschlägigen Literatur wird weiterhin beispielsweise verwiesen auf die nachfolgenden Veröffentlichungen, die in Buchform erschienen sind: M.J. Schick "NONIONIC SURFACTANTS", Marcel Dekker, INC, New York, 1967; H.W. Stache "ANIONIC SURFACTANTS", Marcel Dekker, INC, New York, Basel, Hongkong; Dr.N.Schönfeldt "Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1976.

- 30 -

Aus diesem umfangreichen Wissen zu Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsystemen wenigstens anteilsweise nichtionischer Konstitution kann unter Einsatz des ebenfalls eingangs zitierten Fachwissens (SHINODA et al. sowie Th. Förster et al.) der Bereich der Phaseninversionstemperatur für vorgegebene Stoffgemische aus Ölphase, Emulgator bzw. Emulgatorgemische und wäßriger Phase berechnet werden. Im nachfolgenden werden dementsprechend einige zusätzliche, erfindungsgemäß bevorzugte Bestimmungselemente für die Auswahl der Emulgatoren beziehungsweise Emulgatorsysteme gebracht.

Zur Steuerung und Anpassung des erwünschten Bereiches zur Phaseninversionstemperatur (PIT) an die jeweils vorgegebene Abmischung des Mehrkomponentensystems - insbesondere unter Berücksichtigung der Auswahl der Ölphase nach Art und Menge sowie der Beladung der wäßrigen Phase mit löslichen Komponenten - hat es sich als hilfreich erwiesen, mehrkomponentige Emulgatorsysteme einzusetzen. Dabei können Abmischungen bevorzugt sein, die wenigstens eine Emulgator-Hauptkomponente zusammen mit Co-Emulgatoren enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform sind dabei wiederum Emulgator-Hauptkomponenten vorgesehen, die zusammen mit der Eignung zur Temperatur-gesteuerten Phaseninversion vergleichsweise höhere Zahlenwerte des HLB-(number)Bereiches aufweisen. Komponenten mit entsprechenden HLB-Werten des Bereiches von etwa 6 bis 20 und vorzugsweise von 7 bis 18, haben sich als geeignete nichtionische Emulgator-Hauptkomponenten erwiesen. Diese Hauptkomponenten werden bevorzugt gemeinsam mit stärker lipophilen Co-Emulgatoren eingesetzt, die - bezogen auf die jeweilige(n) Emulgator-Hauptkomponente(n) - ihrerseits niedrigere HLB-(number)Werte besitzen. Brauchbare Co-Emulgatoren liegen dementsprechend zunächst einmal in dem Zahlenbereich unterhalb des zuvor genannten Zahlenbereiches für die Emulgator-Hauptkomponente(n). Geeignete Co-Emulgatoren können auch in diesen Zahlenbereich mit ihrem HLB-Wert fallen, liegen dann aber in der Regel bei niedrigeren Werten als die in Abmischung vorliegenden Emulgator-Hauptkomponente(n) mit ihren jeweils individuellen Zahlenwerten.

Für die praktische Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre hat sich die nachfolgende Variante als besondere interessant erwiesen: Die heute im praktischen Verfahren insbesondere in Öl-basierten Invertspülungen eingesetzten W/O-Emulgatoren können in einer wichtigen Ausführungsform der erfindungsgemäßen

- 31 -

Lehre die Funktion des vergleichsweise stärker lipophilen Co-Emulgators in den erfindungsgemäß definierten Emulgatorgemischen übernehmen. Im großtechnischen Einsatz heute befindliche Beispiele für solche W/O-Emulgatoren Öl-basierter Invertspülungen sind Verbindungen aus der Klasse anionisch modifizierter Oligo-Aminoamide langkettiger Fettsäuren. Den sich in Gegenwart von Kalk (lime) bildenden Calciumsalzen dieser Komponenten kommt ausgesprochene W/O-Emulgatorwirkung zu. In Abmischung mit Emulgatorhauptkomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre werden sie zu wirksamen Co-Emulgatoren für Systeme der erfindungsgemäß definierten Art. Daß diese Variante des erfindungsgemäßen Handelns besonders interessant sein kann, leuchtet sofort ein. Das bisherige Wissen der Fachwelt zum Aufbau Öl-basierter W/O-Invertemulsionen bzw. entsprechender Bohrschlämme kann im wesentlichen beibehalten werden. Lediglich durch Zugabe einer oder mehrerer weiterer Emulgatorkomponenten der zuvor definierten Art mit der Befähigung zur Temperatur-gesteuerten Phaseninversion im W/O-Invertsysteem wird die Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre ermöglicht. Die Umstellung in der Praxis erprobter Mehrkomponentensysteme der hier betroffenen Art auf die Erfüllung der Anforderungen der erfindungsgemäßen Lehre kann damit substantiell vereinfacht werden.

Besondere Bedeutung kann für das Arbeiten im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre dem folgenden Sachverhalt zukommen:

In den Rahmen geeigneter Ölphasen fallen Verbindungen, die gleichzeitig eine ausgesprochene Co-Emulgatorwirkung in dem Zusammenspiel Emulgatorsystem/Ölphase besitzen. Ein klassisches Beispiel hierfür sind lipophile Fettalkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs. Hinreichende Fließfähigkeit unter den Einsatzbedingungen vorausgesetzt, können sie ein wertvoller Bestandteil der Ölphase sein oder sogar die Ölphase als ganzes ausbilden, gleichzeitig wirken sie auf zugegebene stärker hydrophile Emulgator-Hauptkomponenten im Sinne der angestrebten Absenkung des PIT-Bereiches. Alkohole dieser Art sind bekanntlich ökologisch verträgliche Komponenten. Sie sind sowohl aerob wie anaerob abbaubar. Ihre Abmischungen mit anderen Ölkomponenten, die insbesondere auch schlechter abbaubar sein können, führen dann zu wertvollen Arbeitsergebnissen im Sinne der erfindungsgemäßen Konzeption der Gesamtoptimierung. Aber auch andere aus der Literatur bekannte Ölphasen, die überwiegende lipophile Molekülan-

teile mit eingebauten Gruppen erhöhter Polarität aufweisen, können in entsprechender Weise Co-Emulgatorwirkung besitzen. Als Beispiele seien hier die (Oligo)-Amide, (Oligo)-Imide, (Oligo)-Ketone und Oligo-Ether genannt.

Aus dem großen Bereich der nichtionischen Emulgatoren lassen sich erfindungsgemäß besonders geeignete Emulgator-Hauptkomponenten und/oder Co-Emulgatoren wenigstens einer der nachfolgenden Stoffklassen zuordnen:

(Oligo)-Alkoxylate - insbesondere niedrig-Alkoxylate, wobei hier entsprechenden Ethoxylaten und/oder Propoxylaten besondere Bedeutung zukommt - von lipophilen Reste enthaltenden und zur Alkoxylierung befähigten Grundmolekülen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs. Dabei bestimmt in bekannter Weise die Länge der Alkoxylatreste im Verhältnis zu den im Molekül vorliegenden lipophilen Resten das jeweils gegebene Mischungsverhältnis von hydrophilem und hydrophobem Verhalten und die damit verbundene Zuordnung der HLB-Werte. Alkoxylate der angegebenen Art sind bekanntlich als solche - d.h. mit endständiger freier Hydroxylgruppe am Alkoxyatrest - nichtionische Emulgatoren, die entsprechenden Verbindungen können aber auch Endgruppen-verschlossen sein, beispielsweise durch Veresterung und/oder Veretherung.

Eine weitere wichtige Klasse nichtionischer Emulgatoren für die Zwecke der Erfindung sind Partialester und/oder Partialether mehrfunktioneller Alkohole mit insbesondere 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 OH-Gruppen und/oder deren Oligomere mit lipophilen Reste enthaltenden Säuren und/oder Alkoholen. Geeignet sind dabei insbesondere auch Verbindungen dieser Art, die zusätzlich in ihre Molekülstruktur (Oligo-)Alkoxyreste und dabei insbesondere entsprechende Oligo-Ethoxyreste eingebunden enthalten. Die polyfunktionellen Alkohole mit 2 bis 6 OH-Gruppen im Grundmolekül beziehungsweise die sich davon ableitenden Oligomeren können insbesondere Diole und/oder Triole beziehungsweise deren Oligomerisierungsprodukte sein, wobei dem Glykol und dem Glycerin oder ihren Oligomeren besondere Bedeutung zukommen kann. Aber auch andere polyfunktionelle Alkohole der hier zusammenfassend genannten Art wie Trimethylopropän, Pentaerythrit bis hin zu Glykosiden - beziehungsweise ihren jeweiligen Oligomeren - können Grundmoleküle für die Umsetzung mit lipophilen Reste enthaltenden Säuren und/oder Alkoholen sein, die dann wichtige Emulgatorkomponenten im erfindungsgemäßen Sinne

sind. Dem Bereich von Partialethern mehrfunktioneller Alkohole sind auch bekannte nichtionische Emulgatoren von der Art der Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockpolymeren zuzuordnen.

Ein weiteres Beispiel für entsprechende Emulgatorkomponenten sind Alkyl(poly)glykoside langketiger Alkohole sowie die bereits benannten Fettalkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs beziehungsweise Alkylolamide, Aminoxide und Lecithine. Die Mitverwendung heute handelsüblicher Alkyl(poly)glykosid-Verbindungen (APG-Verbindungen) als Emulgatorkomponenten im erfindungsgemäßen Sinn kann u.a. deswegen besonders interessant sein, weil es sich hier um eine Emulgatorklasse besonders ausgeprägter Ökoverträglichkeit handelt. Dabei ist es z.B. zur Steuerung der Phaseninversion in die erfindungsgemäß beschriebenen Temperaturbereiche auch möglich anteilsweise andere Emulgatorhauptkomponenten, z.B. Niotensidverbindungen mit stärker ausgeprägtem Phaseninversionsverhalten mit zu verwenden. In Betracht kommen z.B. die schon mehrfach erwähnten Oligo-Alkoxylat-Verbindungen, insbesondere entsprechende Verbindungen vom Typ der Oligo-Ethoxylatkomponenten. Möglich ist es allerdings auch diese Variation der verbesserten Steuerbarkeit des Phaseninversionsverhaltens durch eine entsprechende Oligo-Alkoxylierung der APG-Komponenten selber einzustellen. Durch geeignete Auswahl der APG-Komponenten nach Art und Menge als Hauptemulgator und Co-Emulgatoren, z.B. heute üblicher W/O-Invert-Emulgatoren, können aber auch hier ohne weitere Hilfsstoffe mit Emulgatorwirkung die erfindungsgemäßen Anforderungen erfüllt werden.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien aus den hier aufgezählten Stoffklassen geeigneter Emulgatorkomponenten zusätzlich die folgenden Vertreter benannt: Die (Oligo)-Alkoxylate von lipophile Reste enthaltenden Grundmolekülen können sich insbesondere von ausgewählten Vertretern aus den nachfolgenden Klassen der lipophile Reste enthaltenden Grundmoleküle ableiten: Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine, Fettamide, Fettsäure- und/oder Fettalkoholester und/oder -ether, Alkanolamide, Alkylphenole und/oder deren Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd sowie weitere Umsetzungsprodukte von lipophile Reste enthaltenden Trägermolekülen mit niederen Alkoxiden. Wie angegeben können die jeweiligen Umsetzungsprodukte auch wenigstens anteilsweise Endgruppen-verschlossen sein. Beispiele für Partialester und/oder Partialether mehrfunktioneller Alkohole sind insbesondere

die entsprechenden Partialester mit Fettsäuren, beispielsweise von der Art der Glycerinmono- und/oder -diester, Glykolmonoester, entsprechende Partialester oligomerisierter mehrfunktioneller Alkohole, Sorbitanpartialester und dergleichen sowie entsprechende Verbindungen mit Ethergruppierungen. Auf das umfangreiche Fachwissen kann hier verwiesen werden. Solche Partialester und/oder -ether können insbesondere auch Grundmoleküle für eine (Oligo)-Alkoxylierung sein.

Wie zuvor schon ausgeführt, ist ein wesentliches Bestimmungselement für die erfindungsgemäße Lehre, daß die Emulgatoren/Emulgatorsysteme in ihrer Einsatzmenge im Mehrkomponentengemisch auf den hier vorliegenden Anteil an Ölphase abgestimmt sind. Bevorzugte Emulgatormengen liegen dementsprechend in dem Bereich von gleich/größer 1 Gew.-%, vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 60 Gew.-% - bezogen jeweils auf die Ölphase. Für das praktische Arbeiten haben sich die folgenden Mengenbereiche für die erfindungsgemäß eingesetzten Emulgatoren/Emulgatorsysteme - wiederum bezogen auf die Ölphase - als besonders geeignet erwiesen: 10 bis 50 Gew.-%, zweckmäßigerverweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere Mengen in dem Bereich von 20 bis 35 Gew.-%. Hier liegen also - verglichen mit konventionellen W/O-Invert emulsionssystemen des erfindungsgemäß betroffenen Arbeitsbereiches - vergleichsweise größere Emulgatormengen vor. Das muß aber zu keinem Nachteil führen: Einerseits kann auf diesem Wege - wie zuvor angegeben - die notwendige Ölmenge im Wasser/Öl-Gemisch gegenüber der heutigen Praxis stark abgesenkt werden, ohne hierdurch Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Zum anderen ist der zuvor dargestellte Sachverhalt zu berücksichtigen, daß ausgewählte Ölphasen - beispielsweise dargestellt an den Fetalkoholen - eine Doppelfunktion übernehmen können und damit sowohl Ölphase als auch gleichzeitig wirksamer Co-Emulgator im erfindungsgemäß formulierten System sind. Es leuchtet ein, daß auch aus diesem Gesichtspunkt sich völlig neue Ansätze zur System- und Prozeßoptimierung im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung ableiten.

Zur Auswahl der Ölphasen gelten über die bisher gemachten Angaben hinaus noch die folgenden Ergänzungen: Die - zunächst emulgatorfreie - Ölphase soll zum wenigstens überwiegenden Anteil unlöslich in der wässrigen Emulsionsphase und dabei vorzugsweise auch schon bei Raumtemperatur fließ- und pumpfähig sein. Flammpunkte der Ölphasen oberhalb von 50 bis 60°C, vorzugsweise gleich/größer

- 35 -

80 bis 100°C und insbesondere gleich/größer 120°C, sind erwünscht beziehungsweise bevorzugt. Es kann weiterhin zweckmäßig sein, Ölphasen zu verwenden, die im Temperaturbereich von 0 bis 10°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität von nicht mehr als 55 mPas und vorzugsweise von nicht mehr als 45 mPas aufweisen. Insofern kann auf die zitierte einschlägige Literatur zu modernen W/O-Invertulsionen verwiesen werden. Insbesondere wird hier Bezug genommen auf die Offenbarung der eingangs genannten EP-Druckschriften der Schutzrechte der Anmelderin, deren Offenbarung hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht wird.

Entsprechendes gilt auch für die als Bohrschlamm ausgebildeten Gemische aus wässriger Phase, Ölphase, Emulgatoren und üblichen Zusatzstoffen. Hier gilt insbesondere, daß das als Bohrschlamm ausgebildete Gemisch im Temperaturbereich von 10 bis 15°C oberhalb der Grenztemperatur zwischen Emulsionsmittelphase und W/O-Invertbereich eine Plastische Viskosität (PV) nicht größer 100 mPas aufweist. Bevorzugt sind entsprechende Bohrschlämme, deren PV-Wert nicht größer als 80 mPas ist und insbesondere im Bereich von 30 bis 45 mPas liegt. Die Fließgrenze (YP) erfindungsgemäß aufgebauter Bohrschlämme soll im Temperaturbereich von 10 bis 15°C oberhalb der Grenztemperatur zwischen Emulsionsmittelphase und W/O-Invertbereich nicht größer als 80 lb/100 ft² sein. Bevorzugte Werte für diese Fließgrenze (YP) liegen hier bei Werten nicht größer 50 lb/100 ft² und insbesondere im Bereich oberhalb 4 bis 5 lb/100 ft², z.B. im Bereich von 10 bis 25 lb/100 ft².

Der jeweils zweckmäßige Gesamtaufbau des fließfähigen Hilfsmittels im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre richtet sich im übrigen nach den heute üblichen Anforderungen der Praxis. Auch hier kann insoweit auf den umfangreichen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen werden, der im Rahmen der Erfindungsbeschreibung insbesondere zu den W/O-Invertspülungen benannt ist. Entsprechende Abmischungen im Sinne der Erfindung enthalten also beispielsweise als Bohrschlamm zusätzlich in diesem Einsatzgebiet übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbilder, fluid-loss-Additive, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, gewünschtenfalls Alkalireserven und/oder Biocide. Nähere Angaben, die auch für die erfindungsgemäß Ausgestaltung von Bohrspülungen gelten, finden sich beispielsweise in der EP 374 672. Auch die Mitverwendung wasserlöslicher Methylglykosidverbindungen in

der wäßrigen Phase fällt in den Rahmen der Erfindung, vgl. hierzu beispielsweise PCT WO 94/14919.

Auf eine Besonderheit sei in diesem Zusammenhang eingegangen, die sich auf an sich bekanntes Wissen des hier betroffenen Fachgebietes stützt, in der Zusammensetzung bisheriger W/O-Invertspülungen jedoch in der Regel keine Rolle gespielt hat:

Es ist bekannt, daß Wasser-basierte Emulsionsspülungen und insbesondere Spül-systeme vom O/W-Typ durch Mitverwendung von wasserlöslichen Polymerverbindungen auch im vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich gegen ein unerwünschtes Absetzen dispergierter Feststoffanteile der Spülung stabilisiert werden können. Geeignete wasserlösliche Polymerverbindungen sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs sind hier grundsätzlich geeignet. Auf das einschlägige Fachwissen kann hier verwiesen werden.

Die erfindungsgemäße Lehre sieht die Möglichkeit vor, gegebenenfalls auch die Bohrspülung als Ganzes außerhalb des Einsatzbereiches soweit abzukühlen, daß hier die Phaseninversion zur O/W-Emulsionsspülung stattfindet. Hier gelten dann für die hinreichende Stabilisierung des Systems die aus diesem Arbeitsbereich gültigen Regeln, so daß also insbesondere hier die Mitverwendung solcher stabilisierender wasserlöslicher Polymerverbindungen und/oder auch Wasser-quellbarer Töne miterwogen werden kann. Ihre Gegenwart im Zustand der W/O-Invertspülung im heißen Arbeitsbereich stört nicht.

Ausführliche Sachinformationen zum Aufbau von Arbeitsflüssigkeiten der erfindungsgemäß betroffenen Art und insbesondere Wasser-basierten bzw. Öl-basierten Bohrspülungen sowie zu den in diesem Zusammenhang in der Praxis verwendeten Hilfsstoffen finden sich beispielsweise in dem eingangs genannten Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston. Im hier betroffenen Sachzusammenhang wird insbesondere verwiesen auf die Kapitel 1 "Introduction to Drilling Fluids" und Kapitel 11 "Drilling Fluids Components".

- 37 -

Charakteristisches Merkmal für alle Hilfsflüssigkeiten und insbesondere Bohrspülungen im Sinne der erfindungsgemäßen Definition bleibt trotz Mitverwendung aller an sich bekannten Hilfsstoffe: Durch die richtige Auswahl und Abstimmung der Emulgatoren/Emulgatorsysteme nach Art und Menge, insbesondere auf die Beschaffenheit der eingesetzten Ölphase, bildet sich im Kontakt mit dem Erdreich-Inneren und der sich hier einstellenden hohen Arbeitstemperatur wenigstens an der Kontaktfläche von heißem Erdreich/Emulsion die W/O-Invertphase oberhalb der Emulsionsmittelphase aus. Außerhalb des Arbeitsbereiches im Erdreich-Inneren ist die Temperaturabsenkung vorgesehen, wobei wiederum die Auswahl und Abstimmung der zuvor genannten Parameter das Verhalten der hier befindlichen Anteile der Bohrspülung in ihrer Gesamtheit oder in davon nochmals abgetrennten Anteilen in unterschiedlichster Weise gesteuert werden kann. Letztlich kann damit die eingangs formulierte erfindungsgemäße Zielvorstellung in bisher nicht bekannter Weise verwirklicht werden.

Die nachfolgenden Beispiele schildern konkrete Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre, ohne diese darauf zu beschränken.

B i s p i e l e

Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 7 stellen zunächst einmal Rahmenezepturen zusammen, die durch das Grundsystem Ölphase/Wasser bzw. wäßrige Phase/Emulgator bzw. Emulgatorsystem gekennzeichnet sind. Während die Rezeptur des Beispiels 1 sich auf diese Grundkomponenten einschränkt, werden in den nachfolgenden Beispielen 2 bis 7 praxisübliche Zusatzkomponenten aus dem Bereich der Bohrspülslämme mitverwendet.

In den tabellarischen Zusammenfassungen dieser Beispiele sind dann dem jeweiligen System die ermittelten Zahlenwerte für den Temperaturbereich der Phaseninversion - PIT/°C - zugeordnet. Dabei ist der PIT-Bereich jeweils durch seine Temperaturuntergrenze und Temperaturobergrenze gekennzeichnet.

Die experimentelle Ermittlung der Phaseninversionstemperatur erfolgt dabei durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der wäßrigen Emulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur. Einzelheiten zur Versuchsdurchführung finden sich in den im Allgemeinen Beschreibungsteil bereits benannten Druckschriften EP 0 345 586 und EP 0 521 981.

In den Rezepturen dieser Beispiele sind einige der jeweils eingesetzten Komponenten durch ihre Handelsnamen identifiziert. Dazu gilt im einzelnen:

Ölphasen:

Cetiol OE	Etheröl auf Basis Di-n-Octylether
OMC 586	Ölphase auf Basis eines Estergemisches aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol, das zum weitaus überwiegenden Teil auf C _{12/14} -Fettsäuren zurückgeht
Mineralöl Ha-359	low-aromatic Mineralöl-Fraktion für Invert-Spülungen

Emulgatoren:

Dehydol LT 5	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO
CETIOL HE	Polyol-Fettsäure-Ester auf Basis Polyoxyethylen-Glyceryl-Monococoat

- 39 -

DEHYMULS SML	Sorbitan-Monolaurat
Eumulgin EP4	Oleylalkohol + 4 EO
Lutensol	
TO5 bzw.TO7	Isotridecylalkohol + 5 EO bzw. + 7 EO
Dehydol 980	C ₁₀₋₁₄ -Fettalkohol + 1,6 PO + 6,4 EO
RS 1100	Sojapolyol 85 + 61 EO
Ez-Mul NTE	W/O-Invert-Emulgator, Handelsprodukt der Fa. BAROID, Aberdeen

Hilfsstoffe:

Geltone II	Organophiler Bentonit
Duratone	Organophiler Lignit
Tylose VHR sowie	
CMC E HVT	Kaltwasserlösliche Polymerverbindungen auf Basis Carboxymethylcellulose
Natrosol Plus	Kaltwasserlösliche Polymerverbindung auf Basis Hydroxyethylcellulose (HEC)

Die darüberhinaus in den Tabellen aufgezählten Zusatzstoffe sind aus ihrer chemischen Identifizierung heraus verständlich.

Beispiel 1

Es werden mengengleiche Abmischungen der Ölphase auf Etherbasis und Wasser beziehungsweise einer 5 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von CaCl₂ unter Einsatz eines nichtionischen Emulgators nach üblicher Arbeitsweise homogenisiert. An den jeweiligen Emulsionen wird dann die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt und damit der Temperaturbereich der Phaseninversion bestimmt. Im einzelnen gelten hier die folgenden zahlenmäßigen Daten:

	(a)	(b)
Cetiol OE	45,0	45,0
Dehydol LT 5	10,0	10,0
Wasser, dest.	45,0	
wäßrige CaCl ₂ -Lösung (5%ig)		45,0
PIT/°C	69-81	59-68

Beispiel 2

In drei Vergleichsversuchen wird die Abhängigkeit des PIT-Bereiches grundsätzlich vergleichbarer, im einzelnen jedoch abgewandelter Systeme bestimmt. Dabei gilt im einzelnen:

Die Etherölphase und der Emulgator entsprechen in allen Ansätzen den Verbindungen des Beispiels 1. Zusammen damit werden jetzt aber übliche Hilfsstoffe aus dem Bereich der beschwerten Bohrschlämme als Zusatzkomponenten eingeschüttet. Die Abweichungen der drei Ansätze dieses Beispiels kennzeichnen sich wie folgt:

Beispiel 2 a

Verhältnis Ölphase/wäßrige Phase (5%iges CaCl₂) in gleichen Gewichtsmengen

Beispiel 2 b:

Der Anteil der Ölphase wird gegenüber der wäßrigen Phase stark abgemagert (12 Gewichtsteile auf 41 Gewichtsteile wäßrige Phase). Dabei wird in der Rezeptur kein Kaltwasser-löslicher Verdicker mitverwendet.

Beispiel 2 c

Die Grundrezeptur des Beispiels 2 b wird beibehalten, jedoch mit den folgenden Abwandlungen: Der Salzgehalt der wäßrigen Phase wird von 5 Gew.-% CaCl₂ auf

- 41 -

30 Gew.-% CaCl₂ angehoben, zusätzlich wird eine Kaltwasser-lösliche Polymerverbindung als Verdicker der wäßrigen Phase auch im niederen Temperaturbereich beigemischt.

An allen Stoffgemischen wird der Temperaturbereich der Phaseninversion (PIT/°C) bestimmt. Darüber hinaus wird die Viskosität der Stoffgemische einmal bei einer Temperatur deutlich unterhalb des PIT-Bereiches - Viskosität bei 25°C - und zum anderen bei einer Temperatur deutlich oberhalb des PIT-Bereiches -Viskosität bei 70°C - bestimmt.

Im einzelnen gilt:

	(a)	(b)	(c)
Cetiol OE	25,07	12,0	12,0
Dehydol LT 5	5,57	2,67	2,67
Bentonit	0,20	0,20	0,20
Geltone II	0,40	0,40	0,40
Duratone	0,60	0,60	0,60
Tylose VHR	0,10	0,10	
Natrosol Plus GR 331 CS			0,20
Baryt	43,0	43,0	43,0
wäßriges CaCl ₂ (5%ig)	25,07	41,03	
wäßriges CaCl ₂ (30%ig)			40,93
PIT/°C	55-65	54-61	47-49
Viskos. (100/s)/mPas bei 25°C	120	7	380
Viskos. (100/s)/mPas bei 70°C	40	140	60
Stabilität	sediment. langsam	sediment. rasch	sediment. langsam

Ersichtlich wird auch hier die deutliche Absenkung des PIT-Bereiches durch Steigerung der Salzkonzentration in der wäßrigen Phase (Beispiel 2 c gegenüber Beispiel 2 b). Die niedere Viskosität des Mehrstoffgemisches im Zustand der wasserbasierten O/W-Spülung bei Temperaturen unterhalb der PIT (Beispiel 2 b) wird durch die Mitverwendung der geringen Menge an polymerem Verdicker auf HEC-Basis aufgefangen.

Beispiel 3

Die nachfolgenden Beispiele 3 a und 3 b modifizieren die Ölphase des jeweiligen Mehrkomponentengemisches. Eingesetzt wird jetzt das Esteröl OMC 586. Dabei wird - unter Anlehnung an die Grundrezepturen des Beispiels 2 - die Ölphase und die Wasserphase mengengleich (Beispiel 3 a) eingesetzt und nachfolgend (Beispiel 3 b) das O/W-Verhältnis wieder sehr stark abgemagert. Für beide Stoffmischungen wird der Temperaturbereich der Phaseninversion bestimmt.

	(a)	(b)
OMC 586	25,07	12,0
Dehydol LT 5	5,57	2,67
Bentonit	0,20	0,20
Geltone II	0,40	0,40
Baryt	43,0	43,0
Duratone	0,60	0,60
CMC E HVT	0,10	0,20
wäßriges CaCl ₂ (30%ig)	25,07	40,93
PIT/°C	50-53	49-52
Stabilität	sediment. langsam	sediment. rasch

Beispiel 4

In Anlehnung an die Rezeptur des Beispiels 3 b wird eine Esteröl-basierte Spülung zusammengestellt und der Temperaturbereich der Phaseninversion bestimmt. Dabei sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellung die beiden gemessenen Bereichswerte im aufsteigenden Temperaturast (PIT/°C "aufwärts") und im absteigenden Temperaturast (PIT/°C "abwärts") getrennt aufgeführt.

Weitere Proben dieses Mehrkomponentengemisches werden jetzt zunächst einer konventionellen Alterung durch Behandlung für den Zeitraum von 16 Stunden im Autoklaven - im sogenannten roller-oven - unterworfen. Dabei wird die Alterung an einer Probe - Beispiel 4 b - bei einer Temperatur von 250°F vorgenommen, die Alterung einer weiteren Probe erfolgt bei einer Temperatur von 300°F - Beispiel 4 c.

An den gealterten Mustern werden jetzt die jeweiligen Temperaturbereiche der Phaseninversion ("aufwärts" und "abwärts") bestimmt. Die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung zeigt, daß zwar eine gewisse Einwirkung der Alterung auf den PIT-Bereich festzustellen ist, die Abweichungen halten sich jedoch in Grenzen, die aus dem Gesichtspunkt des praktischen Einsatzes vertretbar sind.

	(a) frisch	(b) 16h bei 250°F gealtert	(c) 16h bei 300°F gealtert
OMC 586	12,0	12,0	12,0
Dehydol LT 5	2,7	2,7	2,7
Bentonit	0,2	0,2	0,2
Geltone II	0,4	0,4	0,4
Duratone	0,6	0,6	0,6
Natrosol Plus GR330CS	0,2	0,2	0,2
Baryt	43,0	43,0	43,0
wässriges CaCl ₂ (30%ig)	40,9	40,9	40,9
PIT/°C (aufwärts)	47-49	28-34	32-35
PIT/°C (abwärts)	44-47	21-22	23-34

Beispiel 5

In den beiden nachfolgenden Ansätzen wird die Ölphase nochmals ausgetauscht. Zum Einsatz kommt jetzt ein lineares α -Olefin "LAO ($C_{14/16}$)", das als Handelsprodukt auf dem Markt ist und zum Einsatz als Ölphase für W/O-Invertspülungen in der Praxis verwendet wird.

In Anlehnung an die Ansätze des Beispiels 3 werden - bei gleichem Emulgator - zwei Spülungsansätze miteinander verglichen, die einmal die Ölphase/Wasserphase im Verhältnis 1 : 1 enthalten (Beispiel 5 a), zum anderen die Ölphase in einem stark abgemagerten Mengenverhältnis aufweisen. Die jeweils bestimmten Temperaturbereiche für die Phaseninversion - PIT/°C ("aufwärts") und PIT/°C ("abwärts") - sind in der nachfolgenden Tabelle den jeweiligen Rezeptursätzen zugeordnet.

- 45 -

	(a)	(b)
LAO C ₁₄ /C ₁₆	25,1	17,0
DEHYDOL LT5	5,6	3,8
Bentonit	0,2	0,2
Geltone II	0,4	0,4
Duratone	0,6	0,6
Tylose VHR	0,1	0,1
Baryt	43,0	43,0
wässriges CaCl ₂ (30%ig)	25,0	35,0
PIT/°C (aufwärts)	39-44	23-45
PIT/°C (abwärts)	39-43	38-42

Beispiel 6

In den nachfolgenden Ansätzen wird - unter Beibehaltung der Ölphase aus dem Beispiel 5 - das Emulgatorsystem geändert. Zum Einsatz kommt hier eine Emulgatorkombination aus einem vergleichsweise hydrophilen Polyol-Fettsäureester Cetiol HE, der in Kombination mit einem stärker hydrophobem Co-Emulgator (Dehyduls SML) verwendet wird.

Die Beispiele 6 a und 6 b arbeiten dabei mit Ansätzen der Ölphase/wässrige Salzphase von 1 : 1 und sonst identischen Mengen an Zusatzstoffen, verändern jedoch das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten der Emulgatorkombination. Der Vergleich der jeweils bestimmten Temperaturbereiche für die Phaseninversion - PIT/°C ("aufwärts") und PIT/°C ("abwärts") - zeigt, daß über die Variation der Mengenverhältnisse der Emulgatorkomponenten zueinander eine deutliche Steuerung der sich jeweils einstellenden PIT-Bereiche möglich wird. Die optimierte Anpassung

des beziehungsweise der PIT-Bereiche an konzeptionelle Vorgaben wird damit technisch ermöglicht.

Der Ansatz des Beispiels 6 c variiert - im Sinne der vorherigen Beispiele - wiederum das Öl/Wasser-Verhältnis im Ansatz in Richtung auf eine vergleichsweise Ölarme Stoffmischung, gleichwohl ist auch hier der im praktischen Einsatz geforderte W/O-Inversions-Bereich nicht nur in der heißen Bohrung, sondern auch in vergleichsweise kühleren Außenbereichen der Zirkulierung der Bohrspülflüssigkeit gewährleistet.

	(a)	(b)	(c)
LAO C _{14/16}	25,1	25,1	17,0
Cetiol HE	3,0	4,0	2,71
Dehymuls SML	2,6	1,6	1,08
Bentonit	0,2	0,2	0,2
Geltone II	0,4	0,4	0,4
Duratone	0,6	0,6	0,6
Baryt	43,0	43,0	43,0
wässriges CaCl ₂ (30%ig)	25,1	25,1	35,01
PIT/°C (aufwärts)	13-18	20-30	15-27
PIT/°C (abwärts)	7-9	20-26	18-22

Beispiel 7

Unter Einsatz des Emulgatorenengemisches aus Beispiel 6 und einer Ölphase auf Basis des Esteröles OMC 586 werden zwei Bohrspülungssysteme mengenmäßig so aufeinander abgestimmt, daß die Phaseninversionstemperatur jeweils in dem Bereich von etwa 20 bis 30°C liegt.

- 47 -

Dabei wird das eine Spülungssystem mit gleichen Mengenanteilen an Ölphase und wäßriger 30 Gew.-%iger Calciumchloridlösung gewählt - Beispiel 7 a -, während im zweiten Fall mit einem Gewichtsverhältnis der Wasserphase zur Ölphase von etwa 2 : 1 gearbeitet wird.

Die Zusammensetzung der jeweiligen Spülungssysteme und der ermittelte Temperaturbereich der Phaseninversion - PIT/°C ("aufwärts") und PIT/°C ("abwärts") - sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

	(a)	(b)
OMC 586	25,1	17,0
Cetiol HE	2,6	1,75
Dehymuls SML	3,0	2,05
Bentonit	0,2	0,2
Geltone II	0,4	0,4
Duratone	0,6	0,6
Baryt	43,0	43,0
wäßriges CaCl ₂ (30%ig)	25,1	35,0
PIT/°C (aufwärts)	26-30	21-25
PIT/°C (abwärts)	19-21	18-19
Stabilität	sediment. langsam	sediment. sehr langsam

Beispiel 8

Unter Einsatz der vergleichsweise Öl-armen Mehrkomponentenmischung gem. Beispiel 7 b mit ihrem Temperaturbereich der Phaseninversion von etwa 20 bis

25°C werden eine Mehrzahl von Bohrspülsystemen auf Basis heute bekannter Ölphasen für das Gebiet der W/O-Invert-Bohrspülungen zusammengestellt. Dann werden am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50°C in einem Fann-35-Viskosimeter der Firma Baroid Drilling Fluids INC. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke (lb/100 ft²) nach 10 sec. und 10 min.

Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung gem. der Standardrezeptur aus Beispiel 7 b wird durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei 250°F im Autoklaven - im sogenannten roller-oven - vorgenommen.

Nachfolgend sind die in der jeweiligen Rezeptur eingesetzten Ölphasen identifiziert und die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen in der tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

Die ausgetesteten Mehrkomponentengemische entsprechen dabei jeweils der nachfolgenden Rezeptur:

Ölphase	76,5 g
Cetiol HE	7,9 g
Dehymuls SML	9,2 g
CaCl ₂ -Lösung (30%ig)	157,5 g
Bentonit	0,9 g
Geltone II	1,8 g
Duratone HT	2,7 g
Barite	193,5 g

Beispiel 8 a

Als Ölphase kommt hier Rüböl als Triglycerid natürlichen Ursprungs zum Einsatz. Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

- 49 -

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastisch Viskosität (PV) mPas	37	45
Fließgrenze (YP) lb/100 ft ²	15	14
Gelstärke lb/100 ft ² (10 sec.)	6	8
Gelstärke lb/100 ft ² (10 min.)	7	9

Beispiel 8 b

Als Ölphase kommt hier der Di-n-Octylether Cetiol OE zum Einsatz. Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennwerten sind wie folgt:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV) mPas	59	51
Fließgrenze (YP) lb/100 ft ²	24	19
Gelstärke lb/100 ft ² (10 sec.)	5	5
Gelstärke lb/100 ft ² (10 min.)	7	6

Beispiel 8 c

Als geschlossene Ölphase kommt jetzt Isotridecyl-Alkohol zum Einsatz. Die am System bestimmten Werte sind wie folgt:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV) mPas	37	20
Fließgrenze (YP) lb/100 ft ²	18	8
Gelstärke lb/100 ft ² (10 sec.)	6	4
Gelstärke lb/100 ft ² (10 min.)	6	4

Beispiel 8 d

Die hier eingesetzte Ölphase ist das Handelsprodukt XP07 der Firma Baroid, eine fließfähige Ölphase auf Basis gesättigter Paraffine.

Die bestimmten Wertzahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV) mPas	50	42
Fließgrenze (YP) lb/100 ft²	15	16
Gelstärke lb/100 ft² (10 sec.)	4	5
Gelstärke lb/100 ft² (10 min.)	5	6

Beispiel 8 e

Als Ölphase kommt hier ein α -Olefin C_{14/16} (70/30) vom LAO-Typ zum Einsatz. Die am gealterten und ungealterten System bestimmten Maßzahlen sind die Folgenden:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV) mPas	50	46
Fließgrenze (YP) lb/100 ft²	15	18
Gelstärke lb/100 ft² (10 sec.)	4	5
Gelstärke lb/100 ft² (10 min.)	5	10

Beispiel 8 f

Als Ölphase wird hier das Esteröl OMC 586 eingesetzt. An der ungealterten und der gealterten Spülung werden die folgenden Kennzahlen bestimmt:

- 51 -

	ung altertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV) mPas	66	67
Fließgrenze (YP) lb/100 ft²	25	25
Gelstärke lb/100 ft² (10 sec.)	5	6
Gelstärke lb/100 ft² (10 min.)	6	6

Beispiel 9

Die nachfolgende Tabelle faßt in den Beispielen 9a, 9b und 9c Rezepturen für Bohrspül emulsionen zusammen, in denen als Ölphase jeweils das Esteröl OMC 586 zusammen mit einer 30%igen wäßrigen Lösung von CaCl_2 zum Einsatz kommt. Die jeweils eingesetzten Emulgatoren gemische aus Emulgatorhauptkomponente und Co-Emulgator sind ebenso wie die weiteren üblichen Mischungskomponenten der Bohrspül emulsionen in der nachfolgenden Tabelle den Beispielen 9a bis 9 c benannt und zugeordnet. In dieser Tabelle sind schließlich die am jeweiligen Mehrstoffgemisch bestimmten PIT-Temperaturbereiche angegeben.

Beispiele	9a	9b	9c
OMC 586	26,50	25,10	17,00
Eumulgin EP 4	3,90		
RS 1100		2,60	1,75
Dehymuls SML	2,02	3,00	2,05
Bentonit	0,23	0,20	0,20
Geltone II	0,64	0,40	0,40
Duratone HT	1,03	0,60	0,60
Baryt	36,18	43,0	43,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,08		
CaCl_2 -Lösung (30%ig)	29,42	25,10	35,00
PIT/°C (aufwärts)	27-36	22-30	22-26
PIT/°C (abwärts)		19-26	18-19

Beispiel 10

Die Versuchsansätze dieses Beispiels - 10a bis 10g - setzen übereinstimmend in allen konkreten Rezepturen als Co-Emulgator einen W/O-Invert-Emulgator des Handels (Ez-Mul NTE der Fa. Baroid, Aberdeen) ein, der in der heutigen großtechnischen Praxis der Invertbohrspülungen Einsatz findet.

Dieser Co-Emulgator wird mit unterschiedlichen Emulgatorhauptkomponenten im Sinne der erfundungsgemäßen Definition kombiniert. Dabei werden die nachfolgenden Ölphasen - jeweils zusammen mit 30 Gew.-%iger wäßriger Calciumchloridlösung - zum Einsatz gebracht:

Beispiel 10 a

Mineralöl Ha-359

Beispiele 10b bis 10e

Esteröl OMC 586

Beispiele 10f und 10g

lineares alpha-Olefin (LAO C_{14/16} (70/30))

Zusammen mit diesen Komponenten werden übliche Abmischungskomponenten für Bohrspülemulsionen eingemischt, die nach Art und Menge der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen sind. In dieser Tabelle sind auch die jeweils bestimmten Temperaturbereiche der Phaseninversion (PIT/°C) zugeordnet.

Beispiele	10a	10b	10c	10d	10e	10f	10g
GIC 586		26,50	26,50	22,69	26,50		
Mineralöl Ha-359	26,50						
LAO C _{14/16} (70/30)						25,10	17,00
Lutensol T07	4,20				3,30	3,50	2,37
C _{14/16} + 9EO-Carbonat	4,92						
Dehydol 980			2,80				
C ₁₂ -Überbetälkohol + 6EO				5,83			
Fz-Mul NTE als Co-Emulgator	1,72	1,00	3,12	3,90	2,62	2,10	1,43
Bentonit	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,20	0,20
Gellone II	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,40	0,40
Duratone HT	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	0,60	0,60
Baryt	36,18	36,18	36,18	36,18	36,18	43,00	43,00
Ca(OH) ₂	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08		
CaCl ₂ -Lösung (30%ig)	29,42	29,42	29,42	29,42	29,42	25,10	35,00
PIT/°C (aufwärts)	14-24	35-41	24-32	30-34	23-28	22-29	33-38
PIT/°C (abwärts)						21-29	23-24

Beispiel 11

Unter Einsatz der Esterölpolymer OMC 586 und einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Calciumchloridlösung als Flüssigphase werden in 5 Versuchsansätze die jeweils eingesetzten Öl/Wasser-Verhältnisse (Vol.-%) variiert. Es kommen die folgenden Öl/Wasser-Mischungsverhältnisse zum Einsatz: 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 80/20.

Als Emulgatorsystem wird in allen Ansätzen eine Abmischung von Lutensol TO5 als Emulgatorhauptkomponente und Ez-Mul NTE als Co-Emulgator verwendet.

Die nachfolgende Tabelle faßt zunächst die jeweils in dem Versuchsansatz vorliegenden Mengenanteile der 5 geprüften Abmischungen zusammen. An diesen Mehrkomponentengemischen werden dann jeweils vor Alterung (BHR) sowie nach Alterung (AHR) die Rheologie-Werte Plastische Viskosität (PV in mPas), Yield Point (YP in lb/100 ft²) und die Gelstärke (Gel 10"/10' in lb/100 ft²) bestimmt. Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung erfolgt in konventioneller Weise bei 250°F für den Zeitraum von 16 Stunden im roller-oven. Die Bestimmung der Viskositätsdaten erfolgt ebenfalls in konventioneller Weise, s. hierzu im einzelnen die Angaben des Beispiels 8.

- 55 -

Tabelle zu Beispiel 11:

	A	B	C	D	E					
OMC 586 (g)	68,5	85,6	102,6	119,8	136,9					
Lutensol TO5 (g)	8,53	10,65	12,77	14,91	17,04					
Ez-Mul NTE (g)	6,76	8,45	10,13	11,83	13,52					
CaCl ₂ -Lösung (30%ig) (g)	170,6	142,2	113,9	85,29	56,86					
Bentonit (g)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9					
Geltone II (g)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5					
Duratone HT (g)	4	4	4	4	4					
Lime (g)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3					
Baryt (g)	107,8	123,8	140,1	156,7	169,1					
O/W-Verhältnis Vol.-%	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20					
BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	
PV (mPas)	73	10	69	55	45	44	30	30	20	23
YP (lb/100 ft ²)	35	1	24	20	10	9	3	6	5	4
Gels 10'/10' (lb/100 ft ²)	6/7	3/3	5/5	4/4	3/3	4/5	3/3	3/4	2/2	3/4
PIT/°C (aufwärts)	30-41		25-31		23-26		23-29		21-23	
PIT/°C (abwärts)	23-25		23-28		26-28		23-30		22-24	

Beispiel 12

Die nachfolgende Tabelle zeigt Versuchsreihen im Sinne der Erfindung unter Einsatz von Emulgatorsystemen, die APG-Verbindungen als Bestandteil der Emulgatorhauptkomponente(n) bzw. als alleinige Emulgatorhauptkomponente verwenden. Als APG-Komponente kommt dabei das von der Anmelderin unter dem Handelsnamen APG 600 vertriebene C₁₂₋₁₆-APG-Produkt zum Einsatz. Co-Emulgator ist in beiden Fällen auch hier wieder der in großtechnischem Einsatz befindliche W/O-Invertermulgator Ez-Mul NTE.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Bohrspül emulsionen in Gew.-%, sowie die Temperaturbereiche (PIT/°C aufwärts) für die Phaseninversion.

	Beispiel 12a	Beispiel 12b	Beispiel 12c	Beispiel 12d
OMC 586	26,50	26,50	26,5	26,5
Lutensol T05	1,65			
APG 600	1,65	3,30	5,12	5,70
Ez-Mul NTE	2,62	2,62	3,30	3,00
Bentonit	0,23	0,23	0,23	0,23
Geltone II	0,64	0,64	0,64	0,64
Duratone HT	1,03	1,03	1,03	1,03
Baryt	36,18	36,18	36,18	36,18
Ca(OH) ₂	0,08	0,08	0,08	0,08
CaCl ₂ -Lösung(30%ig)	29,42	29,42	26,92	26,64
PIT/°C (aufwärts)	20-22	46-49	10,6-14,7	22,4-27,5
PIT/°C (abwärts)			9,9-14,3	22,0-27,0
Stabilität	sediment. langsam	sediment. langsam		

Beispiel 13

In weiteren Versuchen werden Bohrspül-Invertemulsionen unter Einsatz bzw. Mitverwendung von Rüböl als Triglycerid natürlichen Ursprungs untersucht. Das Beispiel 13a setzt dabei Rüböl als alleinige Komponente der Ölphase ein. Beispiel 13b verwendet eine Abmischung von 1 Gewichtsteil Rüböl und etwas mehr als 4 Gewichtsteilen des Esteröls OMC 586 als Ölphase.

Die jeweilige gewichtsmäßige Zusammensetzung (in g) der beiden geprüften Emulsionsansätze findet sich in der nachfolgenden Tabelle. Gem. den Angaben des Beispiels 8 werden beide Bohrspülemulsionen bei 250°F für einen Zeitraum von 16 Stunden gealtert und dann bei 50°C in der in Beispiel 8 geschilderten Weise zu ihren wesentlichen Rheologiedaten untersucht. Die jeweils gefundenen Zahlenwerte vor Alterung (BHR) und nach Alterung (AHR) sind in der nachfolgenden Tabelle den jeweiligen Spülungsansätzen zugeordnet.

Den nicht gealterten und den gealterten Spülungsansätzen sind schließlich die ermittelten PI-T-Temperaturen zugeordnet. Dabei sind als Zahlenwert die Temperaturen benannt, bei der die Leitfähigkeit 0 mS/cm erreicht.

Tabelle zu Beispiel 13a und 13b

	A	B		
	BHR	AHR	BHR	AHR
OMC 586 (g)			82,6	
Rüböl (g)	102,6		20	
Lutensol TO5 (g)	12,77		12,77	
Ez-Mul NTE (g)	10,13		10,13	
CaCl ₂ -Lösung (30%ig) (g)	113,9		113,9	
Bentonit (g)	0,9		0,9	
Geltone II (g)	2,5		2,5	
Duratone HT (g)	4		4	
Lime (g)	0,3		0,3	
Baryt (g)	140,1		140,1	
PV (mPas)	58	53	64	64
YP (lb/100 ft ²)	7	7	38	37
Gels 10"/10' (lb/100 ft ²)	5/12	6/7	19/9	18/6
PIT/°C (aufwärts)	57,4	61,9	30	32,9

Beispiel 14

Zur Bestimmung der Reinigungsleistung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Feststoffe mit Invert-Bohrspülsystemen benetzt und anschließend in einer Zentrifuge behandelt.

Es werden jeweils 10 g Ton-cuttings (mittlere Korngröße 1-5 mm) für 15 Minuten bei 50 °C in 100 ml der Invert-Bohrspülungen 14a (normale Invertspülung) und 14b (Bohrspülung mit PIT bei 40 °C) getaucht. Die Zusammensetzung der Bohrspülungen findet sich in der Tabelle 14.

Anschließend werden die cuttings auf ein Sieb gegeben; man lässt 1 Minute unter gelegentlichem Schütteln abtropfen und wiegt dann die öbeladenen cuttings, um die Menge der anhaftenden Bohrspülung zu ermitteln. Die cuttings werden dann in ein Zentrifugenglas überführt, auf dessen Boden sich 2 cm hoch Watte befindet, um abgeschleuderte Spülung aufzusaugen, und 1,5 Minuten lang bei 1800 min⁻¹ zentrifugiert.

Danach wird durch Extraktion mit Methylenchlorid der Rest an hydrophoben Bestandteilen (in erster Linie Ester und ggf. Emulgator) von der Oberfläche der cuttings entfernt. Die Methylenchloridfraktion wird eingedampft. Im Rückstand verbleiben die hydrophoben Bestandteile.

Die Menge an extrahierten hydrophoben Bestandteilen lag im Falle der Spülung 14a bei 10 Gew.-% (bezogen auf die Menge an ursprünglich an den cuttings anhaftender Spülung), im Falle der Spülung 14b aber nur bei 5 Gew.-%.

Tabelle 14**Bohrspülung A (normale Invertspülung):**

OMC 586	250 ml
EZ-Mul NTE	12 g
Duratone HT	16 g
Geltone II	1,0 g
Lime	2,0 g
wässriges CaCl ₂ (30 %ig)	80 ml
Baryt	200 g

Bohrspülung B (Bohrspülung mit PIT bei 40°C):

OMC 586	176 ml
Lutensol TO 7	14 g
EZ-Mul NTE	1,8 g
Bentonit	0,9 g
Geltone II	1,8 g
Duratone HT	2,7 g
wässriges CaCl (30% ig)	130 ml
Baryt	193 g

A n s p r ü c h

1. Verfahren zur Erleichterung der Entsorgung von fließ- und pumpfähigen Arbeitsmitteln auf Basis Emulgatoren enthaltender W/O-Invert-Emulsionen - insbesondere entsprechenden Hilfsmitteln aus dem Bereich des Erdreichaufschlusses, wie ölbasierten W/O-Invert-Bohrspülungen - und zur vereinfachten Reinigung damit verschmutzter Feststoffflächen, gewünschtenfalls unter Mitverwendung fließfähiger Spülhilfen, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Auswahl und Abstimmung der Emulgatoren/Emulgatorsysteme auf die Ölphase der Invert-Emulsion eine temperaturgesteuerte Phaseninversion im Temperaturbereich unterhalb der Einsatztemperaturen der W/O-Invert-Emulsionen, aber oberhalb der Verfestigung der wäßrigen Phase durch Einfrieren sicherstellt und die Entsorgung bzw. Reinigung im Temperaturbereich der Phaseninversion und/oder bei darunterliegenden Temperaturen vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder bei der Reinigung der verschmutzten Feststoffflächen die Anwendung wenigstens einer Wasser-basierten bzw. abzuwaschenden Invert-Emulsion auf die zu reinigende Fläche anwendet, wobei bevorzugt das zu reinigende Gut oder wenigstens die abzuwaschenden Rückstände der Invert-Emulsion auf Temperaturen unterhalb des PIT-Bereiches abgekühlt werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens weitgehende Abtrennung der Feststoffe von bei Arbeitstemperaturen fließ- und pumpfähigen Anteilen des zu reinigenden Gutes unter Einwirkung erhöhter Schwerkraft erfolgt, wobei diese Trennung bevorzugt mittels Zentrifugen, Dekantern und/oder Zyklonen vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wäsche der verschmutzten Feststoffflächen mit Wasser-basierten Spülhilfen, insbesondere mit kaltem Wasser vornimmt, dessen Temperatur unterhalb des PIT-Bereiches der abzuspülenden Emulsionsreste liegt, wobei der

Waschvorgang durch Eintrag mechanischer Energie beschleunigt werden kann.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wäsche als Sprühwäsche, vorzugsweise als Überdruck-Sprühwäsche ausbildet, wobei der Einsatz von Mehrstoffdüsen aus dem Bereich der Luftzerstäubung bevorzugt sein kann.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Restanteilen des Bohrschlammes beladenes Bohrklein (cuttings) aus der Erdreichbohrung der Reinigung und insbesondere dem Waschverfahren zuführt, das gewünschtenfalls mehrstufig ausgebildet sein kann.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit zeitlich kurzfristig begrenzten Waschstufen gearbeitet wird, wobei die bevorzugte Zeitdauer der jeweiligen Waschstufe im Minutenbereich, vorzugsweise bei maximal etwa einer Minute liegt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aus der dreh- und/oder schüttenden Wäsche abgesetzte feste Waschgut der Phasentrennung in den Öl-basierten bzw. den Wasser-basierten Anteil unterworfen wird, die während einer Trennungskette abgetrennt werden, wobei eine Trennung während einer dabei gegebenenfalls zusätzlich anfallende überwiegend feinteilige Feststoffe enthaltende Fraktion bevorzugt entsorgt wird.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in den V/W/O-Invert-Einschlüssen Erhitztoren bzw. Erhitzgefäßsysteme verwendet, die im jeweils betroffenen Mehrkomponentengemisch zur temperaturgesteuerten Phaseninversion bei einer Phaseninversionstemperatur (PIT) oberhalb 5 bis 10°C und vorzugsweise unterhalb 100°C führen.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die PIT des Mehrkomponentengemisches auf Werte im Temperaturbereich von 15 bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 60°C und insbesondere im Temperaturbereich von 25 bis 50°C eingestellt wird.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Mehrkomponentensystem Emulgatoren/Emulgatorsysteme verwendet werden, die wenigstens anteilsweise, vorzugsweise zum wenigstens überwiegenden Anteil nichtionischer Struktur sind und/oder sowohl nichtionische Strukturelemente als auch anionische Strukturelemente in der Molekülstruktur miteinander verbinden.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mehrkomponentige Emulgatorsysteme, insbesondere zur erleichterten Anpassung der PIT an den im praktischen Einsatz vorgegebenen Temperaturbereich verwendet werden, wobei Abmischungen aus Emulgator-Hauptkomponenten mit vergleichsweise stärker ausgeprägter Hydrophilie und Co-Emulgatoren erhöhter Lipophilie bevorzugt sein können.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Emulgator-Hauptkomponenten mit HLB-(number)Werten des HLB-(number)-Bereiches von 6 bis 20, vorzugsweise von 7 bis 18, eingesetzt werden, die in einer bevorzugten Ausführungsform gemeinsam mit stärker lipophilen Co-Emulgatoren mit - bezogen auf die Emulgator-Hauptkomponente(n) - einem höheren HLB-(number)Wert zum Einsatz kommen.
14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Emulgatorkomponenten (Emulgator-Hauptkomponenten und/oder Co-Emulgatoren) Vertreter aus wenigstens einer der nachfolgenden Stoffklassen verwendet werden:

(Oligo)-Alkoxylate - insbesondere Ethoxylate und/oder Propoxylate - von lipophile Reste enthaltenden und zur Alkoxylierung befähigten Grundmolekülen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkoxylate auch Endgruppen-verschlossen sein können, Partialester und/oder Partialether mehrfunktioneller Alkohole mit insbesondere 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 OH-Gruppen und/oder deren Oligomere mit lipophile Reste enthaltenden Säuren und/oder Alkoholen, Alkyl(poly)Glykoside langketiger Alkohole, Fettalkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, Oligo-

Aminoamide langkettiger Fettsäuren mit anionischer Modifizierung, Alkyloamide, Aminoxide und Lecithine.

15. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren/Emulgatorsysteme in ihrer Einsatzmenge im Mehrkomponentengemisch auf den hier vorliegenden Anteil an Ölphase abgestimmt sind und dabei bevorzugt in Mengen gleich/größer 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% (bezogen jeweils auf Ölphase) verwendet werden, wobei besonders bevorzugte Mengenbereiche für diese Emulgatoren - wiederum bezogen auf die Ölphase - wie folgt definiert sind: 10 bis 50 Gew.-%, 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 35 Gew.-%.
16. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Ölphasen beziehungsweise Ölmischphasen verwendet werden, die wenigstens anteilsweise - bevorzugt zum wenigstens überwiegenden Anteil - den nachfolgenden Stoffklassen zugeordnet sind:

Gestättigte Kohlenwasserstoffe (geradkettig, verzweigt und/oder zyklisch), olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Naphthene, Carbonsäureester, 1- und/oder rechtwinkliger Alkohole, Ether, Acetate, Ketonester, Polyalkylene, Silikonöle, (Oligo)-Amine, (Oligo)-Imide und (Oligo)-carbamate.

17. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die PIT-Regulierung an Mehrkomponentensystemen vorgenommen wird, deren Mengenverhältnis (Volumenteile) von Wasser-basierter Phase (W) zu Ölphase (Öl) in den folgenden Bereichen liegt: 50 bis 100 Vol.-% zu 100 Vol.-%, vorzugsweise 85 bis 20 W / 15 bis 80 Öl.
18. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserbasierte Anteil (W)(Vol.-% bezogen auf Mischung W/Öl) gleich/größer 30 bis 35%, vorzugsweise gleich/größer 40%, weiterhin bevorzugt gleich/größer 50% und dabei insbesondere im Bereich bis 80% liegt.

- 65 -

19. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung der PIT an Bohrschlämmen für die landgestützte und/oder bevorzugt off-shore-Erbohrung von Erdreich, insbesondere zur Erschließung von Öl- und/oder Gasvorkommen vorgenommen wird, wobei Bohrschlämme mit einer PIT im Temperaturbereich gleich/kleiner 50°C und insbesondere im Bereich von 20 bis 35°C besonders bevorzugt sein können.
20. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die PIT des Gesamtsystems derart auf die Einsatzbedingungen des Bohrschlammes abgestimmt wird, daß die mit Bohrschlamm beladenen cuttings nach ihrer Abtrennung vom Bohrschlamm durch eine Wäsche mit kaltem Wasser - insbesondere mit Meerwasser - unter Phaseninversion W/O zu O/W gereinigt werden können.
21. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die PIT-Regulierung an Bohrschlämmen vorgenommen wird, die im Temperaturbereich von 10 bis 15°C oberhalb der Grenztemperatur zwischen Emulsions-Mittelphase und W/O-Invertbereich eine Plastische Viskosität (PV) nicht größer 100 mPa.s, eine zugehörige Fließgrenze (F₁) 13 mPas, eine zugehörige Fließgrenze (F₂) 30 bis 40 mPas und eine Fließgrenze (F₃) nicht größer 10 bis 100 s², Schergeschwindigkeit nicht größer 700 s⁻¹ und Inhibitoren für Biologien bis 10 bis 25 lb/100 ft², aufweisen.
22. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß thixotrop eingedickte W/O-Invertsysteme der Regulierung und Einstellung ihres PIT-Bereichs unterworfen werden.
23. Anwendung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 22 zur erleichterten Reinigung und Entsorgung des mit Restanteilen des Bohrschlammes beladenen Bohrkleins (cuttings) aus der Erdreich-Erbohrung bei und/oder bevorzugt vor dessen on-shore- oder off-shore-Deponierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ditional Application No
PCT/EP 97/05798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K7/06 E21B21/06

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 047 370 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 17 March 1982 see page 4, line 16 - page 5, line 32 --	1,2
A	EP 0 213 321 A (HÜLS AG) 11 March 1987 see column 1, line 1 - column 3, line 29 --	1,14
A	EP 0 117 970 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 12 September 1984 see page 5, line 1 - page 7, line 5 see page 10, line 1 - page 12, line 1 --	1,14
A	EP 0 047 370 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 17 March 1982 see page 2, line 30 - page 3, line 57 --	1,13-16
		--



Further documents are listed in the continuation of this C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

25 February 1998

Date of mailing of the international search report

06/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ~~ntional Application No~~

PCT/EP 97/05798

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 13926 A (HENKEL) 20 August 1992 see page 3, line 6 - page 9, line 3 see page 11, line 12 - page 13, line 12	1,13-16, 19,21
A	WO 92 02594 A (HENKEL) 20 February 1992 see page 3, line 1 - line 30 see page 10, line 19 - page 13, line 8	1,14-16, 19,21
A	WO 93 16145 A (EXXON CHEMICAL PATENTS) 19 August 1993 see page 2, line 10 - line 28 see page 8, line 10 - page 9, line 20 -----	1,14-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 97/05798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 47370 A	17-03-82	AT 4468 T CA 1159362 A DE 3134530 A SU 1519530 A US 4478281 A	15-09-83 27-12-83 13-05-82 30-10-89 23-10-84
EP 213321 A	11-03-87	DE 3531214 A CA 1262820 A US 4705110 A	05-03-87 14-11-89 10-11-87
EP 117970 A	12-09-84	DE 3307712 A CA 1209465 A DE 3469575 A US 4582138 A	06-09-84 12-08-86 07-04-88 15-04-86
DE 3819193 A	07-12-89	CA 1334458 A WO 8911907 A EP 0345586 A EP 0419505 A JP 3504685 T	14-02-95 14-12-89 13-12-89 03-04-91 17-10-91
WO 9213926 A	20-08-92	DE 4102908 A AU 1167992 A JP 6504801 T MX 9200455 A TR 25713 A	06-08-92 07-09-92 02-06-94 01-07-92 01-09-93
WO 9202594 A	20-02-92	DE 4024658 A CA 2088697 A DE 59104088 D EP 0541606 A NO 178581 B	16-04-92 04-02-92 09-10-92 15-11-93 15-01-96
WO 9316145 A	19-08-93	NO 942978 A	05-10-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inventor's internationalen Aktenzeichen:

PCT/EP 97/05798

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K7/06 E21B21/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 047 370 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 17.März 1982 siehe Seite 4, Zeile 16 – Seite 5, Zeile 32	1,2
A	EP 0 213 321 A (HÜLS AG) 11.März 1987 siehe Spalte 1, Zeile 1 – Spalte 3, Zeile 29	1,14
A	EP 0 117 970 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 12.September 1984 siehe Seite 5, Zeile 1 – Seite 6, Zeile 5 siehe Seite 10, Zeile 5 – Zeile 24	1,14
A	DE 38 19 193 A (HENKEL) 7.Dezember 1989 siehe Seite 2, Zeile 30 – Seite 3, Zeile 57	1,13-16 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Abschaltung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber noch dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachvollziehbar ist
- Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschiedsdatum des internationalen Recherchenberichts
25. Februar 1998	06/03/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Boulon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ~~z~~ nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05798

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 13926 A (HENKEL) 20.August 1992 siehe Seite 3, Zeile 6 - Seite 9, Zeile 3 siehe Seite 11, Zeile 12 - Seite 13, Zeile 12 ---	1,13-16, 19,21
A	WO 92 02594 A (HENKEL) 20.Februar 1992 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 30 siehe Seite 10, Zeile 19 - Seite 13, Zeile 8 ---	1,14-16, 19,21
A	WO 93 16145 A (EXXON CHEMICAL PATENTS) 19.August 1993 siehe Seite 2, Zeile 10 - Zeile 28 siehe Seite 8, Zeile 10 - Seite 9, Zeile 20 ---	1,14-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 47370 A	17-03-82	AT 4468 T CA 1159362 A DE 3134530 A SU 1519530 A US 4478281 A	15-09-83 27-12-83 13-05-82 30-10-89 23-10-84
EP 213321 A	11-03-87	DE 3531214 A CA 1262820 A US. 4705110 A	05-03-87 14-11-89 10-11-87
EP 117970 A	12-09-84	DE 3307712 A CA 1209465 A DE 3469575 A US 4582138 A	06-09-84 12-08-86 07-04-88 15-04-86
DE 3819193 A	07-12-89	CA 1334458 A WO 8911907 A EP 0345586 A EP 0419505 A JP 3504685 T	14-02-95 14-12-89 13-12-89 03-04-91 17-10-91
WO 9213926 A	20-08-92	DE 4102908 A AU 1167992 A JP 6504801 T MX 9200455 A TR 25713 A	06-08-92 07-09-92 02-06-94 01-07-92 01-09-93
WO 9202594 A	20-02-92	DE 4024658 A CA 2088697 A DE 59104088 D EP 0541606 A NO 178581 B	16-04-92 04-02-92 09-02-95 19-05-93 15-01-96
WO 9316145 A	19-08-93	NO 942978 A	05-10-94